

# **Untersuchung der Entölbarkeit von Sojamehl zur Herstellung von Sojaproteinprodukten**

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Daniela Dazert  
aus Berlin

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften  
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. U. Stahl

1. Bericht: Prof. Dr. Dr. e.h. F. Meuser

2. Bericht: Prof. Dr.-Ing. D. Knorr

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19.05.2004

Berlin 2004  
D 83



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen Menschen bedanken, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. e.h. Friedrich Meuser für die Betreuung und Förderung dieser Arbeit und für das Wissen, das ich durch ihn während meiner Zeit am Institut für Getreidetechnologie erwerben durfte.

Herrn Prof. Ulf Stahl danke ich für die Übernahme des Vorsitzes und Herrn Prof. Dietrich Knorr für die Bereitschaft als Gutachter im Promotionsausschuss mitzuwirken.

Ich danke der Firma Cerestar, R&D Centre Vilvoorde, der Firma Degussa Texturant Systems, Hamburg, der Firma Jäckering, Hamm sowie der Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung, Detmold für ihre analytische, materielle und technische Unterstützung.

Ich danke Herrn Dr. Willi Witt, Herrn Dipl.-Ing. Markus Seiler und Herrn Dipl.-Ing. Detlef Ullmann von der Firma Westfalia Separator, Oelde für die sehr gute Zusammenarbeit - insbesondere bei der praktischen Durchführung der Pilotversuche im Technikum - und die finanzielle und technische Unterstützung. Ich möchte mich auch bei allen Mitarbeitern des Technikums der Firma Westfalia Separator für das gute Gelingen der Pilotversuche bedanken.

Bei den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts für Getreidetechnologie möchte ich mich für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Insbesondere danke ich Frau Dipl.-Ing. Christina Senge, Frau Cornelia Fischer, Herrn Leonhard Schröter und Herrn Bernd Krostitz für die hilfreiche Unterstützung bei der praktischen Durchführung der Versuche und den analytischen Untersuchungen.

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. Axel Natsch und Herrn Dipl.-Ing. Frank Meinhold. Beide haben während ihrer Zeit am Institut maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Herrn Dr. Heiko Fuhrmeister möchte ich mich sehr herzlich für die gemeinsame schöne Zeit am Institut bedanken und dafür, dass er mich ermutigte, die von ihm begonnene Arbeit fortzuführen.

Mein Dank gilt insbesondere Herrn Thomas Hoburg für die hervorragende Zusammenarbeit und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre während unserer gemeinsamen Zeit am Institut für Getreidetechnologie.

Ein herzlicher Dank gilt meinen Eltern, die mich schon immer so selbstverständlich bei allem unterstützt haben.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei Patrick für sein Verständnis, seine Geduld und die Motivation nicht nur während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand des Wissens</b>	<b>3</b>
2.1 Chemische Zusammensetzung und Morphologie von Sojabohnen	3
2.2 Funktionelle Eigenschaften von Sojaproteinprodukten	6
2.3 Antinutritive Substanzen in Sojabohnen	8
2.4 Konventionelle Verfahren zur Herstellung von Sojaproteinprodukten	9
2.4.1 Entölung von Sojabohnen	9
2.4.2 Herstellung von Sojaproteinkonzentraten	11
2.4.3 Herstellung von Sojaproteinisolaten	12
2.5 Alternative Verfahren zur Herstellung von Sojaproteinprodukten	13
2.5.1 Alkoholische Verfahren	14
2.5.2 Verdrängungsverfahren	17
<b>3 Material und Methoden</b>	<b>19</b>
3.1 Rohstoff	19
3.2 Herstellung von vollfetten Sojamehlen	19
3.3 Versuche zur Entölung von Sojamehl im Labormaßstab	21
3.4 Versuche zur Herstellung von Sojaproteinprodukten im Labormaßstab	21
3.5 Herstellung von Sojaproteinprodukten nach den im Labormaßstab optimierten Verfahrensparametern	22
3.5.1 Herstellung eines Sojaproteinkonzentrats SPC-IPA	22
3.5.2 Herstellung eines Sojaproteinkonzentrats SPC-MT	23
3.5.3 Herstellung eines Sojaproteinisolats SPI-MT	23
3.5.4 Herstellung eines Sojaproteinisolats SPI-IPA,MT	23
3.5.5 Trocknung der Sojaproteinprodukte	23
3.6 Versuche zur Entölung von Sojamehl im Technikumsmaßstab	24

3.7	Versuche zur Entölung von Sojamehl und zur Herstellung von Sojaproteinprodukten im Pilotmaßstab	25
3.8	Kontinuierliche Proteinextraktion aus dem Entölungsrückstand II	26
3.9	Analysenmethoden	28
3.9.1	Bestimmung des Gehalts an Wasser und verdampfbaren Substanzen	28
3.9.2	Bestimmung des Rohproteingehalts	28
3.9.3	Bestimmung des Gehalts an freiem Fett	28
3.9.4	Bestimmung des Gehalts an Gesamtfett	28
3.9.5	Bestimmung des Gehalts an Lipiden	28
3.9.6	Bestimmung des Phytinsäuregehalts	28
3.9.7	Bestimmung der Trypsininhibitoraktivität	28
3.9.8	Bestimmung des Isopropanolgehalts	29
3.9.9	Bestimmung der freien Fettsäuren im Öl	29
3.9.10	Bestimmung des Phosphatidgehalts	29
3.9.11	Bestimmung des Isoflavongehalts	29
3.10	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	29
3.10.1	Aufbereitung der Entölungsrückstände	29
3.10.2	Aufbereitung ganzer Sojabohnen / Herstellung von Gefrierbruchproben	30
3.11	Messung der Partikelgrößenverteilung	31
3.11.1	Messung der Partikelgrößenverteilung der Entölungsrückstände	31
3.11.2	Messung der Partikelgrößenverteilung der Öltröpfchen	31
3.12	Bestimmung der funktionellen Eigenschaften	31
3.12.1	Bestimmung der Proteinlöslichkeit	31
3.12.2	Bestimmung der Wasserbindekapazität (WBC)	32
3.12.3	Bestimmung der Fettbindekapazität (FBC)	32
3.12.4	Bestimmung der Emulgiereigenschaften	32
3.12.5	Bestimmung der Verschäumungseigenschaften	34
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>35</b>
4.1	Ermittlung einer geeigneten Analysenmethode zur Bestimmung des Ölgehalts im Entölungsrückstand	35
4.2	Ermittlung des Einflusses von Verfahrensparametern auf die Entölung	40
4.2.1	Einfluss der Isopropanolkonzentration	40
4.2.2	Einfluss des Feinheitsgrads des Sojamehls und der Rührzeit	43
4.2.3	Einfluss der Temperatur	44

4.2.4	Einfluss des pH-Werts	45
4.2.5	Einfluss des SL-Verhältnisses	46
4.2.6	Einfluss des Resuspendierungsverfahrens	47
4.3	Untersuchungen zur Eignung unterschiedlicher Alkohole für die Entölung	48
4.4	Untersuchungen zum Einfluss des nassen Zellaufschlusses auf die Entölung im Labormaßstab	52
4.5	Untersuchungen zur Aufarbeitung des Entölungsrückstands zu Proteinprodukten im Labormaßstab	62
4.5.1	Herstellung von Sojaproteinkonzentraten	63
4.5.2	Herstellung von Sojaproteinisolaten	67
4.6	Erster Pilotversuch	70
4.7	Technikumsversuche mit einem Hochdruckhomogenisator mit einer Leistung von 60 l/h	74
4.7.1	Einfluss der Isopropanolkonzentration	74
4.7.2	Einfluss unterschiedlicher Verfahrensparameter	75
4.7.3	Versuche unter Verwendung eines Labor-Dekanter	78
4.8	Technikumsversuche mit einem Hochdruckhomogenisator mit einer Leistung von 300 l/h	82
4.8.1	Einfluss der Art des Homogenisierventils	82
4.8.2	Einfluss unterschiedlicher Verfahrensparameter	87
4.9	Pilotversuche	95
4.9.1	Pilotversuche zur Entölung von Sojamehl	95
4.9.2	Pilotversuche zur Entölung von Sojamehl durch kontinuierliches Anmaischen	96
4.9.3	Pilotversuche zur Herstellung von Sojaproteinprodukten	100
4.9.4	Abschließender Pilotversuch zur Herstellung von Sojaproteinprodukten	103
4.10	Kontinuierliche Proteinextraktion zur Herstellung von Sojaproteinisolaten	109
4.11	Funktionelle Eigenschaften der hergestellten Produkte	115
4.11.1	Funktionelle Eigenschaften der im Labormaßstab hergestellten Produkte	115
4.11.1.1	Proteinlöslichkeit	117
4.11.1.2	Wasser- und Fettbindekapazität	118
4.11.1.3	Emulgiereigenschaften	119
4.11.1.4	Verschäumungseigenschaften	122
4.11.2	Funktionelle Eigenschaften der im Pilotmaßstab hergestellten Produkte	123
4.11.2.1	Proteinlöslichkeit	124
4.11.2.2	Wasser- und Fettbindekapazität	125

4.12	Bestimmung der antinutritiven Substanzen der im Labormaßstab hergestellten Produkte	125
4.13	Bestimmung der sensorischen Eigenschaften der im Labormaßstab hergestellten Produkte	127
4.14	Bestimmung der Ölqualität und des Phospholipidgehalts der im Labormaßstab hergestellten Produkte	128
4.15	Bestimmung des Isoflavongehalts im Extrakt	129
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>130</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>136</b>



## Verzeichnis der verwendeten Einheiten und Abkürzungen

### Einheiten

bar	Bar [ $10^5$ PA]
°C	Grad Celsius = T [K] - 273,16 [K] T: thermodynamische Temperatur
°dH	Härte des Wassers in Grad deutscher Gesamthärte
g	Erdbeschleunigung [ $9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ]
l	Liter [ $10^{-3} \text{ m}^3$ ]

Alle übrigen verwendeten Einheiten entsprechen dem Système International d'Unités (SI).

### Abkürzungen

AACC	American Association of Cereal Chemists
Abb.	Abbildung
ANS	Antinutritive Substanzen
AOCS	American Oil Chemists' Society
DIN	Deutsches Institut für Normung
EA	Emulgieraktivität
EC	Emulgierkapazität
ERS	Extraktionsrückstand
ES	Emulsionsstabilität
FBC	Fettbindekapazität
Gew.-%	Gewichtsprozent
HCl	Salzsäure
HD	Hochdruckhomogenisation
IP	Isoelektrischer Punkt
IPA	Isopropanol (veraltet 2-Propanol)
IPA-Konz.	IPA-Konzentration
Kap.	Kapitel
LMBG	Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz
LPS	Laser Particle Sizer
N	Normalität
N	Stickstoff
NaOH	Natronlauge
NSI	Nitrogen Solubility Index
PDI	Protein Dispersibility Index
pH	pH-Wert
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RS	Entölungsrückstand
Sep.-Stufen	Anzahl der Stufen zur Ölseparierung
SK	Schaumbildungskapazität
SL-Verhältnis	Solid to Liquid Ratio (Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis)

SÖ	Separiertes Ölanteil
SPC	Sojaproteinkonzentrat
SPI	Sojaproteinisolat
ST	Schaumstabilität
Tab.	Tabelle
TIU	Trypsininhibitor-Units
TS	Trockensubstanz
WBC	Wasserbindekapazität

# 1 Einleitung und Problemstellung

Sojabohnen gehören aufgrund ihres hohen Anteils an Öl und Protein seit Jahrhunderten zu den Grundnahrungsmitteln in Asien (**Tab. 1**) [1-3]. Seit Beginn des 20. Jahrhunderts werden Sojabohnen auch in der westlichen Welt für die Ernährung genutzt [1,4,5]. Die Nutzung beschränkte sich jedoch anfänglich nur auf das Sojaöl, während der entölte, proteinreiche Rückstand vornehmlich als Futtermittel verwendet wurde [1,5]. Erst seit den 1950er Jahren gewinnen auch Proteinprodukte aus Soja zunehmend an Bedeutung für die Humanernährung [1,4]. Der Grund hierfür besteht darin, dass Sojaproteinprodukte neben einer hohen ernährungsphysiologischen Wertigkeit vielseitige funktionelle Eigenschaften besitzen [6-13]. Die Vielfältigkeit der funktionellen Eigenschaften der Sojaproteine und die Möglichkeit ihrer gezielten Beeinflussung im Herstellungsprozess haben zu deren breiter Anwendung bei der Herstellung von Lebensmitteln geführt [3,10-14]. Die dabei bedeutendsten Proteinprodukte sind die Sojaproteinkonzentrate (SPC) und die Sojaproteinisolate (SPI) mit Proteingehalten von  $\geq 65\%$  bzw.  $\geq 90\%$  [1,4,15].

**Tab. 1:** Zusammensetzung der Sojabohne [16]

Inhaltsstoff	Masseanteil [%]
Wasser	5 - 10
Kohlenhydrate	15 - 25
Öl	15 - 25
Protein	30 - 45
Mineralstoffe	3 - 6
Ballaststoffe	13 - 16

Für die Herstellung von sensorisch akzeptablen Sojaproteinprodukten mit ausreichender Haltbarkeit ist zunächst eine weitreichende Entölung des Rohstoffs erforderlich, welche konventionell durch eine Extraktion des Sojaöls mit Hexan erfolgt [1,4,17-20]. Hexan ist jedoch aufgrund der toxikologischen und ungewaltschädigenden Wirkung sowie des Gefahrenpotentials, welches von seiner leichten Entzündbarkeit ausgeht, umstritten [21-23]. Es hat deshalb viele Versuche gegeben, das Hexan durch andere Lösungsmittel für die Ölgewinnung zu ersetzen [21,24-29]. Weitere Versuche richteten sich auch auf eine stärkere Kopplung der Proteinproduktherstellung mit der Ölgewinnung, da die Sojaverarbeitung bisher schwerpunktmäßig aus der Sicht der Ölextraktion und weniger aus der Sicht der Proteinproduktherstellung erfolgte [30-36]. Dies bezieht sich insbesondere auf die bei der Ölextraktion angewendeten thermischen Verfahrensschritte, welche zu einer Herabsetzung der Löslichkeit der Sojaproteine führen. Aus dieser Herabsetzung ergibt sich sowohl eine verminderte Ausbeute an Sojaproteinen als auch eine Änderung ihrer funktionellen Eigenschaften [1,4,37].

Ein zum konventionellen Prozess alternatives Verfahren wurde u.a. in der simultanen Öl- und Proteingewinnung mit Wasser gesehen, wobei das Öl durch Dekantation gewonnen wird [31-36, 38]. Diese Vorgehensweise hat sich bisher aus mehreren Gründen technisch nicht durchsetzen können. Ein Grund dafür besteht darin, dass das Öl aufgrund des im Rohstoff vorhandenen Lecithins mit der wässrigen Phase eine stabile Emulsion bildet, deren Trennung

zur Gewinnung des Öls technisch sehr aufwändig ist [38-41]. Ein weiterer Grund ist darin zu sehen, dass die Maische unter den Verfahrensbedingungen nur teilentölt werden kann und der im Feststoff verbleibende Ölanteil die Haltbarkeit der Proteinprodukte und deren funktionellen Eigenschaften negativ beeinflusst [33,36,41]. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gegenüber der Ölextraktion mit Hexan und der nachfolgenden Herstellung der Proteinprodukte ist deshalb aus diesen Gründen nicht gegeben.

Mit einer verfahrenstechnischen Entwicklung ist es gelungen, durch Einmaischen des Rohstoffs mit wässrigem Alkohol die Bildung einer Öl-Wasser-Emulsion zu verhindern [42-45]. Die zentrifugale Trennung der Maische führt bei relativ hoher Ölausbeute zu einer klaren Ölphase und einer lösungsmittelhaltigen Feststoffphase [42-45]. Die Entwicklung dieses Verfahrens erfolgte unter dem Aspekt, die Ölextraktion mit Hexan durch eine wässrig-alkoholische zu ersetzen, ist jedoch nicht auf die Gewinnung von Proteinprodukten aus der Feststoffphase ausgerichtet.

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Sojaproteinprodukten auf der Grundlage einer wässrig-alkoholischen Entölung von Sojabohnen. Dabei ging es im Vordergrund nicht um die Herstellung neuartiger Sojaproteinprodukte, sondern darum, auf einem neuen, verfahrenstechnischen Weg Sojaproteinprodukte herzustellen, die zu konventionellen Proteinprodukten vergleichbare funktionelle Eigenschaften aufweisen sollen.

Der Ansatzpunkt zur Lösung der Aufgabenstellung bestand zunächst darin, bei der Entölung eines Sojamahlprodukts mit einem polaren Lösungsmittel (wässriges Isopropanol) eine Emulsionsbildung zu vermeiden. Die Verwendung von Alkohol im Lösungsmittel dient dazu, dessen Polarität so einzustellen, dass das im Rohstoff vorhandene Lecithin keine emulgierende Wirkung entfalten kann, wie das bei der alleinigen Verwendung von Wasser der Fall ist. Bezogen auf die Herstellung von Proteinprodukten ging es darum, den Ölgehalt im Entölungsrückstand so weit herabzusetzen, dass sowohl die sensorische Haltbarkeit als auch die funktionellen Eigenschaften der daraus hergestellten Proteinprodukte konventionell hergestellten entsprechen sollten. Die erste wesentliche Teilaufgabe dieser Arbeit bestand deshalb in der Entwicklung einer Verfahrenstechnik zur Entölung von Sojabohnen. Die Durchführung dieser Versuche erfolgte im Labormaßstab. Ein besonderer Schwerpunkt bei der Bearbeitung dieser Teilaufgabe wurde auf die Untersuchung des Einflusses des Zellaufschlusses auf die Entölung gelegt.

Eine weitere Teilaufgabe bestand darin, festzustellen, inwieweit der nach der entwickelten Verfahrenstechnik entölte Rückstand im Labormaßstab zu Proteinprodukten (SPC und SPI) verarbeitet werden kann. Diese sollten hinsichtlich ihrer analytischen und funktionellen Eigenschaften den Qualitätsstandards von konventionell hergestellten Sojaproteinprodukten entsprechen.

Im nächsten Schritt wurde die Möglichkeit der Adaptierung der Laborversuche in den prozesstechnischen Maßstab untersucht. Diese Untersuchung erfolgte über Technikumsversuche. Auf der Grundlage der im Rahmen der Technikumsversuche erhaltenen Versuchsergebnisse wurden schließlich Pilotversuche durchgeführt. Ziel dieser Versuche war es zu prüfen, inwieweit das im Technikumsmaßstab entwickelte diskontinuierliche Verfahren über semikontinuierliche Pilotversuche in den industriellen Maßstab übertragen werden kann.

## 2 Stand des Wissens

In den nachfolgenden vier Unterkapiteln wird der Stand des Wissens zur Herstellung von Proteinprodukten aus Soja dargestellt. Dabei wird das konventionelle Verfahren zur Herstellung von Sojaproteinprodukten ausführlich beschrieben, welches sich in die Abschnitte Entölung der Sojabohnen mit Hexan und Herstellung der Proteinprodukte unterteilen lässt. Im Hinblick auf die Problemstellung und Zielsetzung dieser Arbeit werden daran anschließend diejenigen entwickelten, alternativen Verfahren zur Herstellung von Sojaproteinprodukten aufgezeigt, die in Bezug auf die mit der Verwendung von Hexan stehenden Problematik einen Lösungsansatz aufzeigen. Dabei wird auf deren Vor- und Nachteile eingegangen.

Vor der Beschreibung der Verfahrenstechnik wird im folgenden Unterkapitel auf die chemische Zusammensetzung von Sojabohnen und deren Morphologie eingegangen. Die Morphologie der Sojabohne soll hier näher betrachtet werden, da dieser bei der Lösung der Aufgabenstellung eine besondere Bedeutung zukam.

In einem weiteren Unterkapitel wird auf die funktionellen Eigenschaften der Sojaproteinprodukte eingegangen, wobei insbesondere die Proteinlöslichkeit betrachtet wird, da diese für eine Vielzahl von funktionellen Eigenschaften eine wesentliche Voraussetzung schafft.

Im Hinblick auf die ernährungsphysiologische Wertigkeit von Proteinprodukten wird in einem weiteren Unterkapitel auf die Bedeutung des Gehalts an Begleitstoffen mit anti-nutritiver Wirkung (ANS) der Proteinprodukte eingegangen.

### 2.1 Chemische Zusammensetzung und Morphologie von Sojabohnen

Sojabohnen gehören zu den Hülsenfrüchten (Leguminosen) und besitzen unter diesen mit ca. 40 % den höchsten Proteingehalt [1]. Andere Leguminosearten wie z.B. Raps, Erdnüsse und Lupinen enthalten hingegen nur zwischen 20 und 30 % Protein [1]. Der Ölgehalt der Sojabohnen ist im Vergleich zu Raps (ca. 40 %) und Erdnüssen (ca. 48 %) mit ca. 20 % deutlich kleiner. Die Weltproduktion von Sojaöl ist aufgrund der mit der Sojaölgewinnung verbundenen Herstellung von proteinreichen Futtermitteln größer als die anderer pflanzlicher und tierischer Fette bzw. Öle [4,46]. Neben Protein und Öl, die zusammen ca. 60 % der Trockensubstanz der Sojabohne ausmachen, enthalten diese ca. 35 % Kohlenhydrate und 5 % Veraschungsrückstand [1,4,16]. Der Gehalt dieser Inhaltsstoffe weicht innerhalb der verschiedenen Sojabohnenarten erheblich voneinander ab (**Tab. 1**) [16].

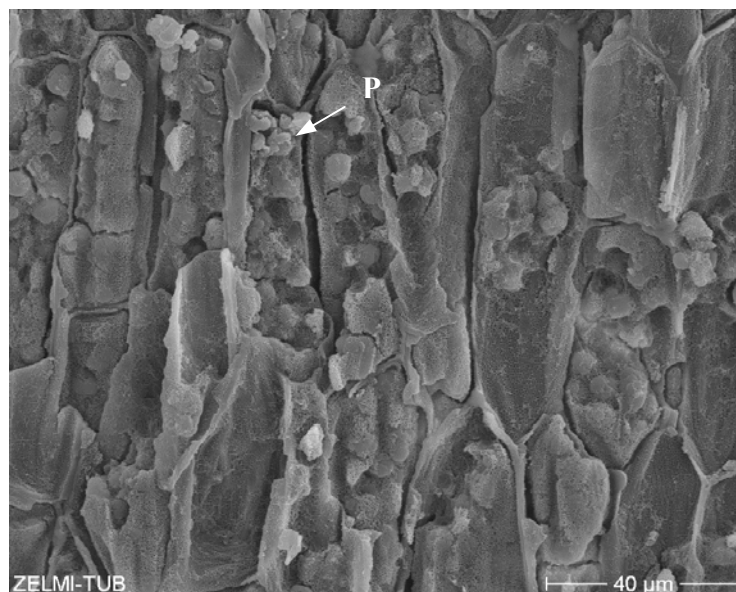
Die Sojabohne ist im Wesentlichen aus drei strukturellen Bestandteilen aufgebaut: der Schale, dem Hypokotyl und den zwei Kotyledonen [1,4,47,48]. In den Kotyledonen ist der Hauptanteil des Proteins und Öls in den Proteinkörpern bzw. den Sphaerosomen eingelagert. Die Schalen der Sojabohnen sind zwar reich an Kohlenhydraten, die hauptsächlich unlösliche Faserbestandteile ausmachen (Ballaststoffe), besitzen aber nur einen Anteil von ca. 20 % an den Gesamtkohlenhydraten. Der größte Anteil der Kohlenhydrate von ca. 80 % ist in den Kotyledonen lokalisiert. Eine Übersicht über die Verteilung der Inhaltsstoffe auf die einzelnen Sojabohnenbestandteile gibt **Tab. 2**.

**Tab. 2:** Zusammensetzung von Sojabohnen in deren strukturellen Bestandteilen [1]

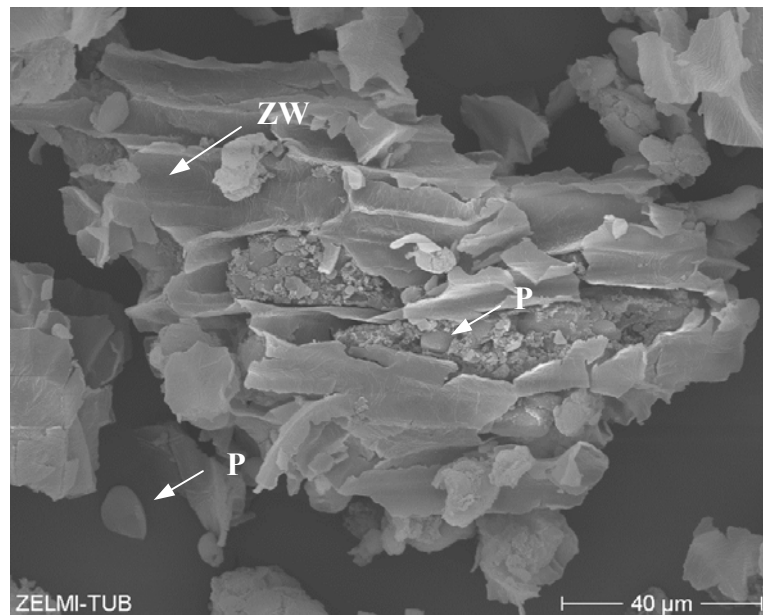
Strukturelle Bestandteile	Sojabohne gesamt [%TS]	Rohprotein	Inhaltsstoffgehalt [%TS]		
			Rohfett	Kohlenhydrate	Asche
Schale / Hülse	8	9	1	86	4,3
Hypokotyl	2	41	1	43	4,4
Kotyledonen	90	43	23	29	5,0
Sojabohne gesamt	100	40	20	35	5,0

Die im Hinblick auf den Masseanteil bedeutendsten Bestandteile sind die Schale und die Kotyledonen, welche 8 % bzw. 90 % der Gesamtmasse ausmachen (**Tab. 2**). Die Schale besteht zu 86 % aus Kohlenhydraten und hat für die Gewinnung von Öl bzw. die Herstellung von Proteinprodukten keine Bedeutung. Der Hauptanteil des Proteins und des Öls der Sojabohne ist in den Kotyledonen lokalisiert. Sie enthalten bezogen auf ihre Trockensubstanz 43 % Protein, 23 % Öl und 29 % Kohlenhydrate.

Die Kotyledonen bestehen aus länglichen Zellen, die einen Durchmesser von 15-20 µm und eine Länge von 70-80 µm besitzen [34,47]. Die Zellen werden durch Zellwände (ZW) voneinander abgegrenzt, die vorwiegend aus Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Pectin bestehen [34]. In die Zellen ist Protein in Form von Proteinkörpern eingelagert, deren Größe zwischen 2 µm und 20 µm variiert [34,49]. Die Durchschnittsgröße der Proteinkörper beträgt 8-10 µm [34]. Ein zytoplasmatisches Netzwerk überdeckt die Oberfläche der Proteinkörper und die Innenseiten der Zellwandoberflächen [34]. In dieses Netzwerk, das vorwiegend aus Protein besteht, sind die Sphaerosomen eingelagert [4,34,50,51], die das Öl der Sojabohnen enthalten. Die Sphaerosomen besitzen einen Durchmesser von ca. 0,2-0,5 µm [34,47,50,51]. Die Sphaerosomen werden von einer aus Proteinen (Oleosinen) bestehenden Membran stabilisiert [52,53].

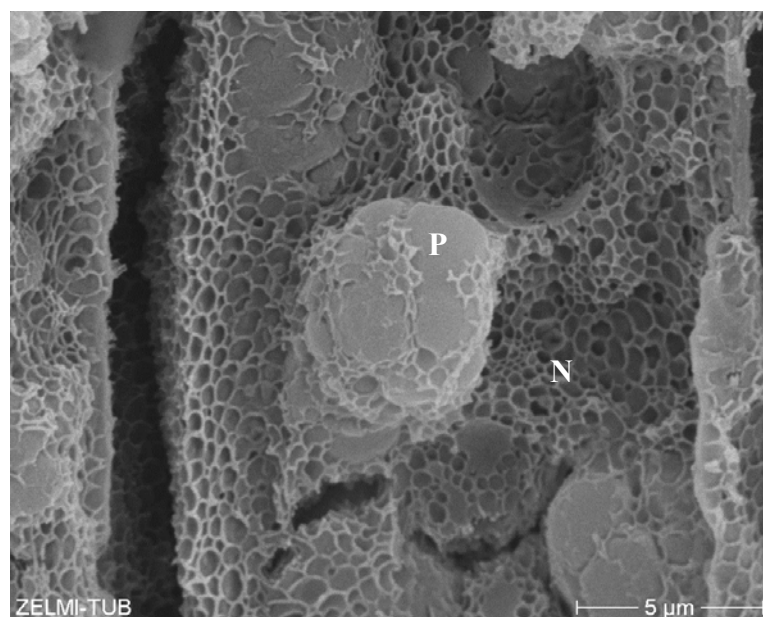
**Abb. 1:** REM-Aufnahme des Gefrierbruchs eines Sojakotyledons

Die **Abb. 1** zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Sojabohnenkotyledons. In der Abbildung sind die länglichen Kotyledonenzellen mit den eingelagerten Proteinkörpern (P) zu erkennen.



**Abb. 2:** REM-Aufnahme von Sojamehlpartikeln

In der **Abb. 2** ist die Zellstruktur von Sojamehl anhand von Sojamehlpartikeln dargestellt. Aus der Abbildung wird die nach der Vermahlung der Sojabohnen veränderte Zellstruktur der Kotyledonen ersichtlich. Zum einen sind einzelne Zellwände (ZW) und freiliegende Proteinkörper (P) zu erkennen und zum anderen auch nur wenig zerstörte Kotyledonenzellen, in denen die Proteinkörper scheinbar fest eingelagert sind. Zwischen den Proteinkörpern befinden sich die Sphaerosomen, die bei dieser Vergrößerung nicht erkennbar sind. Die Art der Einlagerung der Sphaerosomen zeigt die folgende **Abb. 3**.



P = Proteinkörper    N = Netzwerk

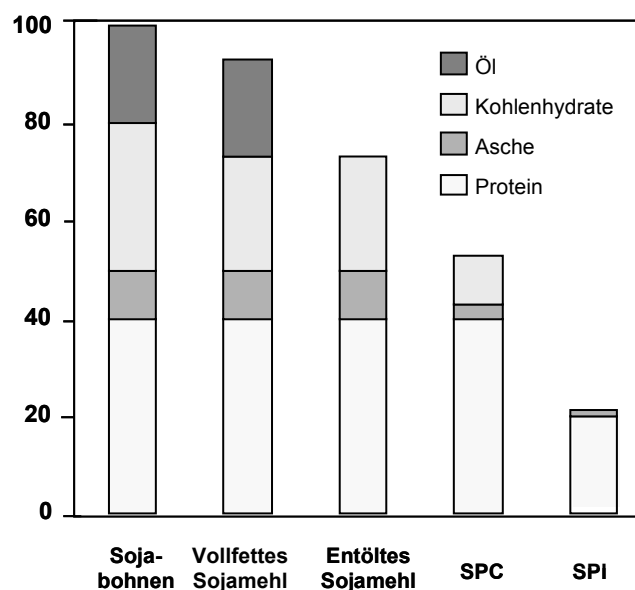
**Abb. 3:** REM-Aufnahme des Gefrierbruchs eines Sojakotyledons nach dessen Waschung mit Hexan

Die **Abb. 3** zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Gefrierbruchs eines Sojakotyledons, die nach dessen Waschung mit Hexan erhalten wurde. Die Probe zeichnet sich dadurch aus, dass diese, bedingt durch die Extraktion des Öls, keine Sphaerosomen mehr enthält. Dadurch lässt sich das proteinhaltige, zytoplasmatische Netzwerk, in das die Sphaerosomen eingelagert waren, deutlich erkennen.

## 2.2 Funktionelle Eigenschaften von Sojaproteinprodukten

Sojaproteinprodukte weisen neben einer hohen ernährungsphysiologischen Wertigkeit eine Vielzahl von funktionellen Eigenschaften auf. Sie werden deshalb als Rezepturkomponenten bei der Herstellung der verschiedensten Lebensmitteln eingesetzt [3,13,15,54]. Sie beeinflussen darin sensorische Merkmale [6,54-56].

Die wichtigsten Proteinprodukte sind die Sojaproteinkonzentrate (SPC, Proteingehalt  $\geq 65$  %; N·6,25) und die Sojaproteinisolate (SPI, Proteingehalt  $\geq 90$  %; N·6,25) [1-4]. Diese werden aus entölten Sojaflocken oder –mehlen, den sog. Sojaproteinemehlen, hergestellt [1-4,6]. Die Zusammensetzung von Sojabohnen und der wichtigsten daraus hergestellten Produkte ist nach deren Hauptinhaltsstoffen in Abhängigkeit von der Verarbeitung in der **Abb. 4** dargestellt.



**Abb. 4:** Zusammensetzung (in %TS) von Sojabohnen und daraus hergestellter Produkte [4]

Die Proteinlöslichkeit, das Wasserabsorptions- und –bindungsvermögen, die Viskosität, das Aroma- und Fettbindungsvermögen sowie die Emulgier-, Gelbildungs-, und Schaumbildungseigenschaften zählen zu den wichtigsten funktionellen Eigenschaften der Sojaproteinprodukte [9-12]. Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Sojaproteinprodukten in Lebensmitteln resultieren aus ihren funktionellen Eigenschaften und werden in diesen je nach der erstrebten sensorischen Eigenschaft des Lebensmittels genutzt (**Tab. 3**).

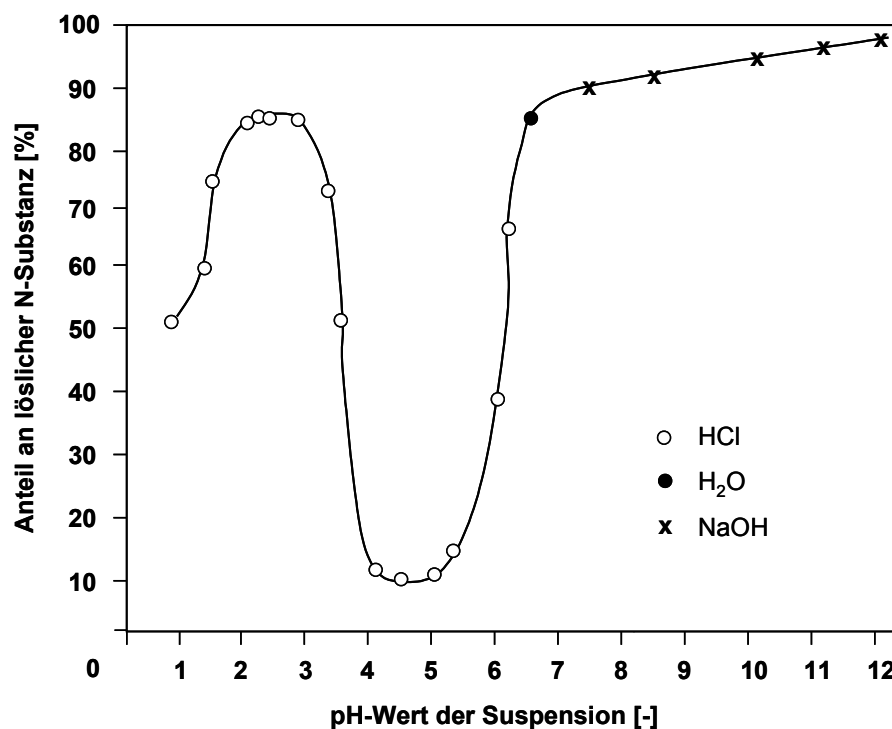


**Tab. 3:** Funktionelle Eigenschaften von Sojaproteinprodukten in Lebensmittelsystemen [9]

Eigenschaft	Lebensmittel	Proteinprodukt
Löslichkeit	Getränke	SPM, SPC, SPI
Wasserbindung	Fleischprodukte, Backwaren	SPM, SPC
Viskosität	Suppen, Saucen	SPM, SPC, SPI
Gelbildung	Fleischprodukte, Backwaren, Käse	SPC, SPI
Kohäsion-Adhäsion	Fleisch-, Nudelprodukte, Backwaren	SPM, SPC, SPI
Elastizität	Fleischprodukte, Backwaren	SPI
Emulgierung	Saucen, Suppen, Kuchen	SPM, SPC, SPI
Schaumbildung	Crèmes, Desserts, Kuchen	SPI
Fettbindung	Fleischprodukte, Saucen	SPM, SPC, SPI
Aromabindung	Fleischersatzprodukte, Backwaren	SPC, SPI

SPM: Sojaproteinmehl  
 SPC: Sojaproteinkonzentrat  
 SPI: Sojaproteinisolat

Die Proteinlöslichkeit ist unter den funktionellen Eigenschaften der Proteinprodukte besonders bedeutsam, da sie für eine Vielzahl ihrer funktionellen Eigenschaften eine wesentliche Voraussetzung schafft [9]. So wirkt sich ein hoher NSI-Wert günstig auf die Gelbildungs-, Emulgier- und Schaumbildungseigenschaften aus [3,10,11,57-61]. Die Proteinlöslichkeit hängt insbesondere vom pH-Wert, der Temperatur, der Ionenstärke und der Proteinkonzentration ab [10,11,57]. Sie wird deshalb entscheidend von den entsprechenden Milieubedingungen beeinflusst, die bei der Herstellung der Lebensmittel vorkommen.

**Abb. 5:** Prozentualer löslicher Anteil an stickstoffhaltiger Substanz in entöltem Sojamehl in Abhängigkeit vom pH-Wert [4]

In der **Abb. 5** ist der wasserlösliche Anteil an stickstoffhaltiger Substanz in entöltem Sojamehl dargestellt. Ohne die Zugabe von Säure oder Lauge liegt der pH-Wert der Suspension zwischen 6,4 und 6,6 und ca. 85 % der Proteine sind löslich [4,7]. Die Zugabe von Lauge führt zu einer Zunahme des extrahierbaren Proteinanteils. Dieser Zunahme steht jedoch bei pH-Werten über 9 eine unerwünschte Lysinoalaninbildung gegenüber [4]. Durch die Zugabe von Säure vermindert sich die Löslichkeit der Proteine und erreicht bei pH 4,5 ihr Minimum (Isoelektrischer Punkt) [4]. Diese Abhängigkeit der Proteinlöslichkeit vom pH-Wert wird in technologischen Prozessen zur Herstellung von Proteinprodukten genutzt [4].

Da der Denaturierungsgrad in Zusammenhang mit der Verminderung der Proteinlöslichkeit steht [57], ist die analytische Bestimmung der Proteinlöslichkeit von Bedeutung. Diese wird in der Praxis mittels zweier Kenngrößen beschrieben, dem Nitrogen Solubility Index (NSI) und dem Protein Dispersibility Index (PDI). Bei beiden analytischen Methoden wird der Stickstoffanteil einer Probe bestimmt, der unter definierten Extraktionsbedingungen vom Gesamtstickstoffgehalt der Probe in Lösung geht. Aufgrund der bei der Bestimmung des PDI gegenüber der des NSI angewendeten höheren Scherkräfte werden bei dieser Methode höhere Werte erreicht als bei der Bestimmung des NSI [7].

## 2.3 Antinutritive Substanzen in Sojabohnen

Neben wertvollen Inhaltsstoffen enthalten Sojabohnen auch unerwünschte Substanzen, sog. antinutritive Substanzen. Zu diesen Substanzen gehört u.a. die Phytinsäure, die für eine Abnahme der Bioverfügbarkeit von Mineralstoffen und der Proteinverdaubarkeit verantwortlich gemacht wird [62-65]. Da Phytinsäure relativ hitzestabil ist, kann diese durch thermische Verfahren nur unzureichend inaktiviert werden [66]. Phytinsäure kann aber z.B. durch das rohstoffeigene Enzym Phytase hydrolysiert werden. Durch die Einstellung eines für die Enzymaktivität optimalen Temperatur- und pH-Wert-Bereichs kann bei entsprechender Reaktionsdauer die Phytinsäure nahezu vollständig abgebaut werden [66]. Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung des Phytinsäuregehalts besteht außerdem im Waschen des Produkts mit Wasser bei einem pH-Wert von 5, da der Unterschied der Löslichkeiten der Phytinsäure und der des Sojaproteins bei diesem pH-Wert am größten ist [7]. Die Abtrennung der Phytinsäure aus dem Produkt kann außerdem mit Hilfe der Ultrafiltration erfolgen [66,67].

Trypsininhibitoren hemmen ebenfalls die Proteinverdaubarkeit, indem sie das körpereigene Enzym Trypsin blockieren [66]. Bei Ratten und Mäusen wurde nach der Verfütterung von Sojamehl mit hohem Anteil an Trypsininhibitoren eine Wachstumsverzögerung festgestellt [68]. Trypsininhibitoren sind hitzelabil, so dass sie durch geeignete Erhitzungsverfahren während der Lebensmittelverarbeitung weitestgehend inaktiviert werden können [1,2,4,7,68]. So bewirkt das Dämpfen von Sojabohnen über 9 min bei 100°C eine 87 %-ige Inaktivierung der Inhibitoren [2]. Bei der Herstellung von Sojamilch erfolgt die Inaktivierung durch eine Hochtemperatur-Kurzzeiterhitzung (HTST) [1,7].

## 2.4 Konventionelle Verfahren zur Herstellung von Sojaproteinprodukten

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Sojaproteinprodukten dienen entölte Sojaflocken oder -mehle [1-4]. Die Entölung der Sojaprodukte zur Herstellung von Sojaproteinprodukten ist erforderlich, um den Ölgehalt in den Proteinprodukten auf  $< 1\%$  einzustellen. Der Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren im Sojaöl führt dazu, dass sich ein Ölgehalt  $\geq 1\%$  im Proteinprodukt aufgrund oxidativer Prozesse negativ auf die Sensorik und damit die Haltbarkeit des Produkts auswirkt [62].

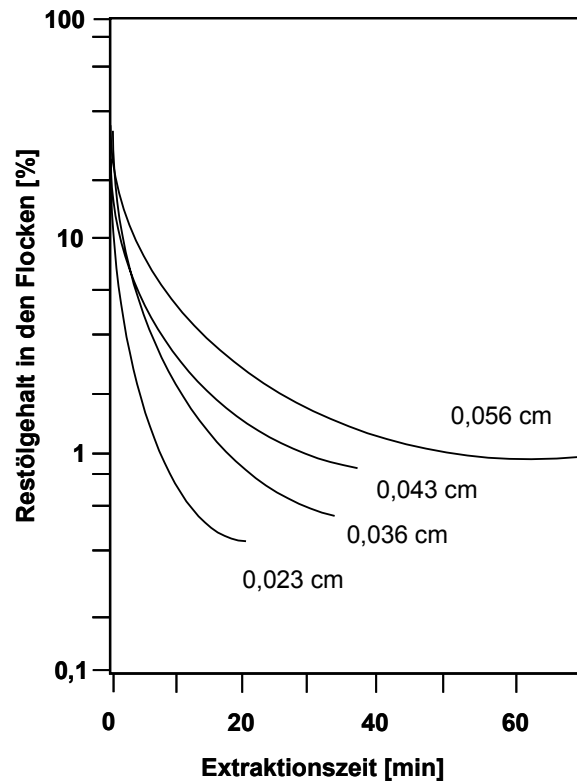
### 2.4.1 Entölung von Sojabohnen

Die konventionelle Entölung von Sojabohnen erfolgt durch eine Extraktion des Öls mit Hexan [17,18,29]. Zunächst müssen die Sojabohnen jedoch durch eine geeignete Aufbereitungstechnologie auf die anschließende Ölextraktion vorbereitet werden. Diese lässt sich in die Abschnitte Reinigen, Trocknen, Zerkleinern, Aspirieren, Konditionieren und Flockieren einteilen [37,69].

Die Reinigung der Sojabohnen erfolgt mit Sieb- und Sichtmaschinen. Dabei werden beschädigte Bohnen und Fremdbestandteile entfernt. Das wesentliche Ziel der nachfolgenden Prozessschritte Trocknen, Zerkleinern und Aspirieren ist es, die Schalen von den Kotyledonen abzutrennen. Zu diesem Zweck werden die Sojabohnen zunächst auf einen Wassergehalt  $< 10\%$  getrocknet und im Anschluss, mit dem Ziel einen Feuchtigkeitsausgleich herbeizuführen, für 24 bis 72 Stunden equilibriert [69]. Bei der anschließenden Zerkleinerung werden die Kotyledonen mit einer Walzenmühle grob gebrochen, wobei sich die Schalen von den Kotyledonen ablösen [69]. Die Schalen werden anschließend mit Hilfe eines Aspirateurs entfernt [69].

Die Konditionierung der Kotyledonen erfolgt bei einer Temperatur von  $65-70^{\circ}\text{C}$ . Dabei wird der Wassergehalt auf einen Wert von  $11\%$  eingestellt [1,18,69]. Ziel der Konditionierung ist es, die Elastizität der Kotyledonen zu erhöhen, um ein Flockieren derselben zu ermöglichen [1]. Die Kotyledonen werden dazu zwischen Flockierwalzen ausgewalzt, wobei Sojaflocken mit einer Dicke zwischen  $250-370\text{ }\mu\text{m}$  erhalten werden [69]. Durch den Flockierungsprozess werden die Kotyledonzellen teilweise aufgerissen [4]. Dadurch kann das Öl bei der anschließenden Extraktion leichter aus den Zellen extrahiert werden [4]. Die Flockendicke beeinflusst dabei die Ölextraktion [4,7,70,71]. Die Extraktionszeit nimmt mit der Flockendicke zu und ist, um einen Restölgehalt von  $1\%$  in den Flocken einzustellen, bei hoher Flockendicke wesentlich länger als bei niedriger (**Abb. 6**) [4,7].

Die Ölextraktion mit Hexan erfolgt meist im Gegenstrom in kontinuierlich arbeitenden Extraktionsanlagen (Perkolatoren), in denen das Extraktionsmittel und das Extraktionsgut gegenläufig geführt werden [1,4,17,18]. Nach der Extraktion enthalten die Sojaflocken ca.  $30\text{ Gew.}\%$  des Lösungsmittels, welches mit geeigneten Verfahren entfernt werden muss. Die Öl-Hexanlösung (Miscella) enthält ca.  $70-75\%$  Öl und  $25-30\%$  Hexan [1,4].



**Abb. 6:** Einfluss der Flockendicke auf den Restölgehalt in Abhängigkeit von der Extraktionszeit bei der Ölextraktion mit Hexan [4]

Nach dem Abdampfen des Hexans aus der Miscella mit Hilfe des sog. Solvent-Recovery-Systems [1,4], wird aus dem erhaltenen Sojarohöl über mehrere Verfahrensstufen raffiniertes Sojaöl gewonnen. Ziel der Raffination ist es vor allem, freie Fettsäuren und Phosphatide (Lecithine, ca. 2 % im Sojarohöl) zu entfernen und den Gehalt an Spurenelementen im Rohöl zu verringern [3,17]. Die Lecithingewinnung hat bei der Rohölraffination aufgrund der vielseitigen Verwendung von Lecithin als natürlicher Emulgator in Lebensmitteln, Kosmetika, Pharmazeutika, Futtermitteln und technischen Produkten eine besondere Bedeutung erlangt [17,72].

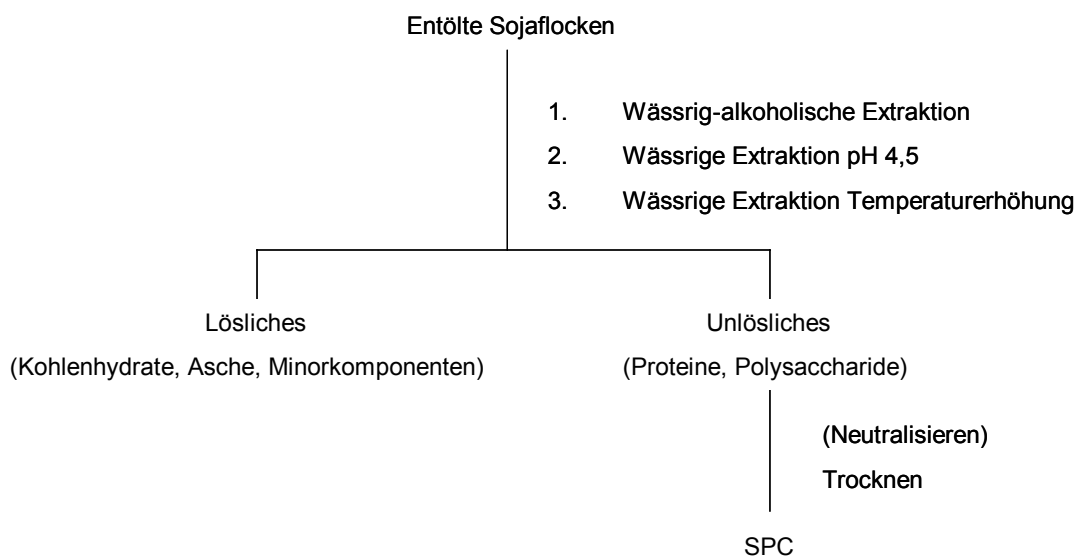
Die Rückgewinnung des Hexans aus den entfetteten Sojaflocken erfolgt mit verschiedenen Verfahren [24,26]. Dabei haben die Verfahrensparameter einen entscheidenden Einfluss auf den Denaturierungsgrad der Proteine in den Flocken [37,73], sodass damit die Weiterverarbeitbarkeit der Extraktionsrückstände zu Proteinprodukten sowie deren Applikationsspektrum in Lebensmitteln bestimmt wird [37]. Ein häufig verwendetes Verfahren für die Rückgewinnung des Hexans aus den entfetteten Sojaflocken ist das Flash-Desolventizer-Verfahren [74-76]. In diesem Verfahren wird das Hexan aus den entfetteten Flocken in einem Rohrsystem (Flash-Desolventizer-System) mit überhitztem Hexandampf (85°C) innerhalb von wenigen Sekunden ausgetrieben [37,74]. Die Flocken werden anschließend in einem Zyklon vom Hexandampf getrennt und in einem nachgeschalteten Deodorizer durch überströmendes Inertgas vom restlichen Hexan befreit. Mit diesem Verfahren kann die mit der Desolventisierung einhergehende Denaturierung des Proteins auf ein Minimum beschränkt werden. Dementsprechend weisen die so hergestellten entfetteten Flocken PDI-Werte über 80 % auf und werden als „White Flakes“ bezeichnet [37]. Hierdurch ist eine optimale Voraus-

setzung für die anschließende Weiterverarbeitung des Extraktionsrückstands zu Sojaproteinprodukten, insbesondere Sojaproteinisolaten, gegeben [67].

## 2.4.2 Herstellung von Sojaproteinkonzentraten

Die Herstellung von Sojaproteinkonzentraten (SPC) erfolgt auf die Weise, dass die entölte Sojaflocken bzw. das entölte Sojamehl unter Bedingungen extrahiert werden, unter denen ein großer Teil der Begleitsubstanzen, nicht jedoch das Protein löslich ist [1,4,6,7,77]. Auf diese Weise werden vorwiegend lösliche Kohlenhydrate und unerwünschte Aromastoffe (Fehl-aromen) entfernt. Es werden im Wesentlichen drei unterschiedliche Extraktionsverfahren angewendet (**Abb. 7**) [1,3,4,6-8,15]. Die mit diesen Verfahren hergestellten SPC enthalten, bezogen auf die Trockensubstanz, ca. 65-72 % Protein, 20-22 % Kohlenhydrate, 3,5-5,0 % Rohfaser und 4,0-6,5 % Asche [1,4,7].

Das am häufigsten angewendete Verfahren arbeitet mit einem wässrig-alkoholischen Extraktionsmittel [6-8]. Zumeist wird dabei 60-90 %-iges Ethanol verwendet [1,4,7]. Unter diesen Bedingungen werden die alkohollöslichen Kohlenhydrate sowie Fehl-aromen extrahiert [1,4,7]. Der Extraktionsrückstand enthält das Protein sowie die unlöslichen Kohlenhydrate. Nach der Trennung der beiden Fraktionen mit einer kontinuierlich arbeitenden Zentrifuge wird der Alkohol aus dem Extrakt durch Destillation zurückgewonnen [7]. Der im Rückstand verbleibende Alkohol wird ähnlich wie das Hexan bei der Entölung ausgetrieben und durch Kondensation zurückgewonnen [4]. Dabei wird der Rückstand auf einen Wassergehalt von 4-6 % getrocknet [1,4]. Aufgrund der Verwendung von wässrigem Alkohol tritt unter den Extraktionsbedingungen eine Denaturierung des Proteins ein [4,7,78-82]. Die NSI-Werte für die Produkte betragen daher häufig nur zwischen 5-10 % [4,7]. Proteinprodukte mit niedrigen NSI-Werten finden eine breite Anwendung in Lebensmitteln, da für das Einstellen bestimmter funktioneller Eigenschaften eine niedrige Proteinlöslichkeit erwünscht ist [7,10].



**Abb. 7:** Konventionelle Verfahren zur Herstellung von SPC [4]

Niedrige NSI-Werte von Proteinprodukten können nach dem Verfahren von HOWARD et al., welches eine mechanisch-thermische Modifizierung der Produkte vorsieht, auf Werte über 70 % angehoben werden [4,7,83]. Die Proteinlöslichkeit der Produkte wird mit diesem Verfahren dadurch erhöht, dass diese in wässrigem Medium bei erhöhter Temperatur und leicht alkalischem pH-Wert geschert werden. HOWARD et al. vermuteten, dass die Steigerung der Proteinlöslichkeit auf die Bildung von Proteinaggregaten mit höherem Molekulargewicht zurückzuführen ist. Inwieweit diese Erhöhung des Molekulargewichts die Proteinlöslichkeit beeinflusst, ist jedoch ungeklärt [83]. Entsprechend hergestellte Produkte werden als Functional Soy Protein Concentrates (FSPC) bezeichnet [6].

Das zweite bedeutende Verfahren zur Herstellung von Sojaproteinkonzentraten besteht in der wässrigen Extraktion entölter Flocken am Isoelektrischen Punkt (IP) des Sojaproteins [1,4,7]. Die Sojaflocken bzw. das -mehl werden nach diesem Verfahren in einem Verhältnis von 1:10 bis 1:20 mit Wasser bei einer Temperatur von 40°C für 30-45 min extrahiert. Der Extrakt wird anschließend mittels Zentrifugation von den unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Der dabei anfallende Extraktionsrückstand wird durch Zugabe von Lauge auf einen pH-Wert nahe dem Neutralpunkt gebracht und sprühgetrocknet [8]. Da unter den Prozessbedingungen im Gegensatz zum vorher genannten Verfahren eine nur sehr geringe Denaturierung des Proteins eintritt, weisen die mit diesem Verfahren hergestellten Produkte hohe NSI-Werte von 70-80 % auf [1,4,8].

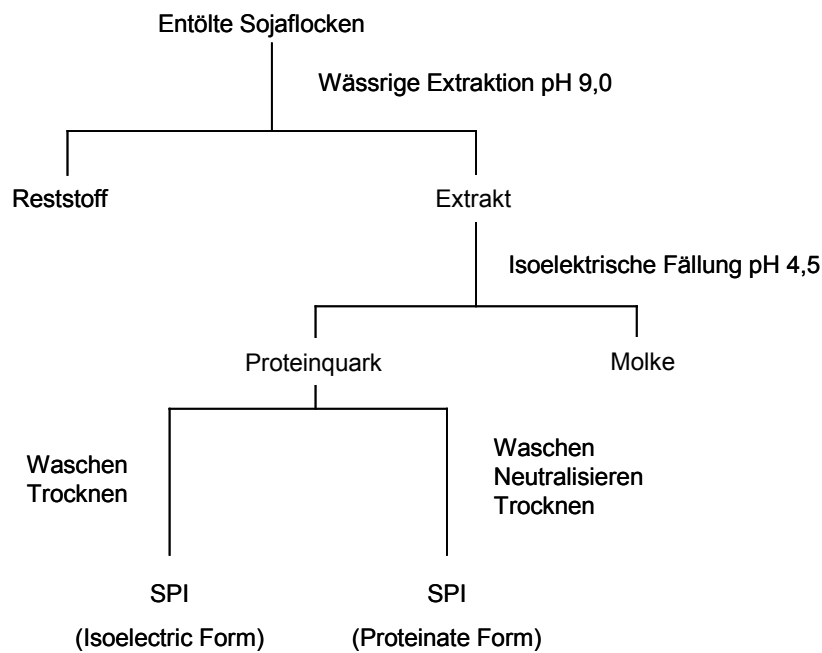
Das dritte Verfahren, welches im Vergleich zu den beiden anderen von geringerer Bedeutung ist, beruht wie das zweite Verfahren ebenfalls auf einer wässrigen Extraktion der Flocken. Dabei wird die Temperatur des als Extraktionsmittels dienenden Wassers so weit erhöht, dass das Protein aufgrund der eintretenden Denaturierung unlöslich bleibt. Die Trennung von Extrakt und Extraktionsrückstand erfolgt analog zu den anderen Extraktionsverfahren. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass infolge der starken Denaturierung des Proteins, die Proteinlöslichkeit der so hergestellten Proteinkonzentrate nahezu null Prozent beträgt, wodurch ihr Applikationsspektrum als funktionelle Lebensmittelkomponente begrenzt wird [4].

Die Ausbeute an Trockensubstanz im SPC aus den entölten Sojaflocken beträgt 65-70 % [4] und die Ausbeute an Protein im SPC ist, bezogen auf den Proteingehalt der entölten Sojaflocken, bis zu 95 % groß [8].

### **2.4.3 Herstellung von Sojaproteinisolaten**

Im Gegensatz zur Herstellung von SPC erfordert die Herstellung von Sojaproteinisolaten (SPI) eine hohe Proteinlöslichkeit (PDI) von > 80 % im Ausgangsmaterial [7]. Diese wird, wie bereits erläutert, durch die Verfahrensparameter bei der Rückgewinnung des Hexans aus den entölten Flocken beeinflusst.

Im Verfahren zur Herstellung von SPI werden sowohl lösliche als auch unlösliche Nichtproteinbestandteile aus den entölten Sojaflocken entfernt. Hierdurch gelingt es, einen Proteingehalt von  $\geq 90$  % im Produkt einzustellen. SPI besitzen außerdem einen Kohlenhydratgehalt von 3-4 % sowie einen Rohfaser- und Aschegehalt von 0,1-0,2 % bzw. von 4,0-5,0 % [1,27].



**Abb. 8:** Konventionelles Verfahren zur Herstellung von SPI [4]

Die entölte Sojaflocken werden wässrig (SL-Verhältnis 1:10) bei einem pH-Wert von 8,2-9,0 und Temperaturen zwischen 50 und 55°C extrahiert [1,4,7,8]. Dabei gehen der wesentliche Anteil des Proteins und die löslichen Begleitsubstanzen in die wässrige Phase über. pH-Werte > 9 in Verbindung mit hoher Temperatur werden bei der Extraktion aufgrund der dabei eintretenden, unerwünschten Lysinoalaninbildung nicht angewendet [1,4,7]. Die wässrige Phase wird anschließend von dem nichtgelösten Rückstand (nichtlösliche Polysaccharide und Fasern) durch Zentrifugation abgetrennt. Der Rückstand kann zur Herstellung von Ballaststoffkonzentraten weiterverarbeitet werden [1,4,7]. Der anfallende Extrakt wird zur Fällung des Proteins auf einen pH-Wert von 4,5 gesäuert [1,4,7]. Die gefällte Proteinfraction wird durch Zentrifugation abgetrennt. Die löslichen Kohlenhydrate sowie der wesentliche Anteil der Farb- und Geschmacksstoffe verbleiben dabei im Oberlauf. Die ausgefallene Proteinfraction wird mit Wasser gewaschen und entweder direkt (Isoelectric Form) oder nach Neutralisation (Proteinate Form) sprühgetrocknet (**Abb. 8**) [1,4,84]. Neutralisierte Proteinisolate weisen NSI-Werte von > 90 % auf [1,4]. Die Ausbeute an Trockensubstanz im SPI beträgt 22 % bezogen auf die Rohstoffmasse und die Ausbeute an Protein beträgt 62 % bezogen auf den Proteingehalt der eingesetzten „White Flakes“-Masse [8].

## 2.5 Alternative Verfahren zur Herstellung von Sojaproteinprodukten

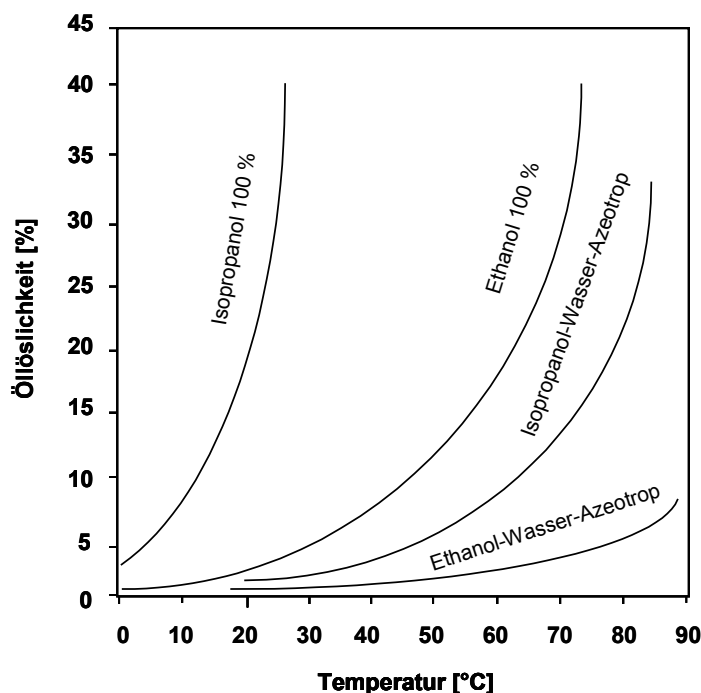
Neben den konventionellen Verfahren zur Herstellung von Sojaproteinprodukten ist eine Vielzahl von Verfahrensalternativen entwickelt worden. Dabei konzentrierte sich ein wesentlicher Anteil dieser Entwicklungen darauf, das bei der Entölung der Sojabohnen eingesetzte Hexan (vgl. Kap. 2.4.1), durch andere Lösungsmittel zu substituieren [21,26,27]. Dies liegt darin begründet, dass die Verwendung von Hexan aufgrund seiner toxikologischen und umweltschädigenden Wirkung sowie leichten Entzündbarkeit umstritten ist. Zwar existieren

ca. 65 andere Lösungsmittel, welche zur Entölung von Ölsaaten potentiell geeignet sind [26], die meisten bieten jedoch aufgrund ihrer mit Hexan vergleichbaren Toxizität oder Entzündbarkeit gegenüber diesem keinen entscheidenden Vorteil. Im Folgenden soll daher nur auf diejenigen Entwicklungen eingegangen werden, die im Hinblick auf die im Zusammenhang mit der Verwendung von Hexan stehenden Problematik einen Lösungsansatz aufzeigen.

### 2.5.1 Alkoholische Verfahren

Bei der alkoholischen Extraktion von Ölsaaten wird anstelle des im konventionellen Verfahren verwendeten Hexans Alkohol als Extraktionsmittel eingesetzt. Entsprechend des konventionellen Verfahrens werden die Sojabohnen zu Flocken oder Mehlen verarbeitet. Die anschließende Weiterverarbeitung der entölte Flocken oder Mehle zu Sojaproteinprodukten erfolgt zumeist weitestgehend analog der konventionellen Vorgehensweisen.

Bei der Verwendung von Alkoholen als Extraktionsmittel ist die Löslichkeit des zu extrahierenden Öls im Alkohol von Bedeutung. Die Öllöslichkeit hängt von der Art des Alkohols, seiner Konzentration und der Temperatur während der Extraktion ab [1,21,26,27]. Die Öllöslichkeit nimmt dabei mit der Konzentration des Alkohols und der Temperatur zu (Abb. 9) [1,4].



**Abb. 9:** Einfluss der Art und der Konzentration des Alkohols und der Extraktionstemperatur auf die Öllöslichkeit [4]

Von der Manchurian Soybean Company wurde ein Verfahren entwickelt, in dem 100 %-iges Ethanol zur alkoholischen Extraktion des Sojaöls eingesetzt wird [1,26]. Die Sojabohnenflocken werden vor der Extraktion auf einen Wassergehalt unter 3 % getrocknet. Die Trocknung ist erforderlich, weil 100 %-iges Ethanol eine dehydratisierende Wirkung auf den Rohstoff ausübt [4]. Bedingt durch den Übergang des in den Flocken gebundenen Wassers in



das Extraktionsmittel würde bei der Verarbeitung von Rohstoffen mit höheren Wassergehalten die Konzentration des Alkohols während der Extraktion abnehmen [26]. Dies wäre von Nachteil, weil dadurch die Löslichkeit des Öls im Alkohol und damit die extrahierbare Ölmenge abnähme [4]. Die Extraktion der Sojaflocken mit Ethanol erfolgt bei einer Temperatur von über 70°C [26]. Damit wird eine maximale Löslichkeit des Öls in Ethanol gewährleistet [4,26]. Mit diesem Verfahren werden Restölgehalte im entölten Rückstand von 0,5 bis 1 % erreicht [26]. Damit ergibt sich bei der Weiterverarbeitung des entölten Rückstands zu Proteinprodukten hinsichtlich der Einstellung eines kleinen Ölgehalts im Produkt eine ähnlich gute Ausgangssituation wie im konventionellen Verfahren.

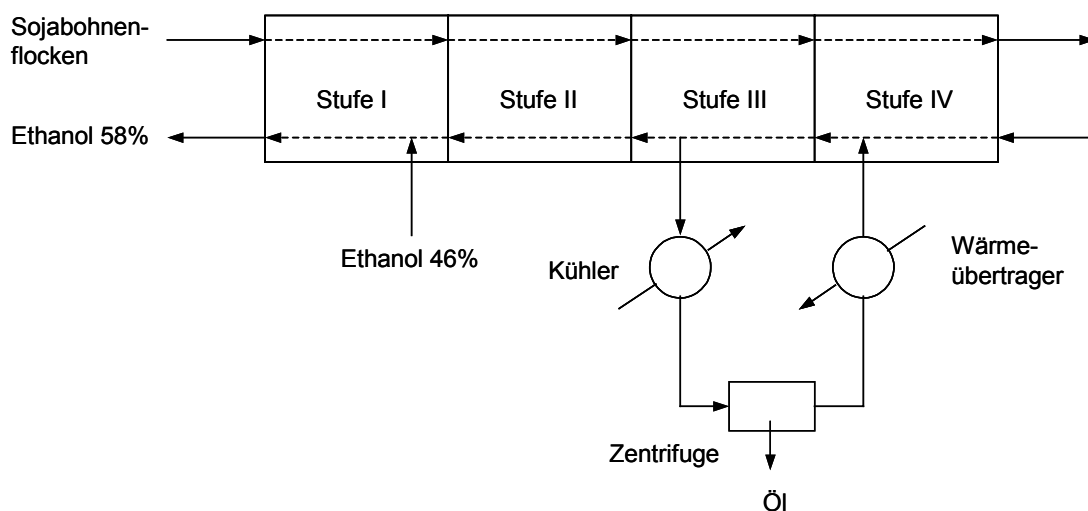
Ein Problem des Verfahrens besteht in der Rückgewinnung von 100 %-igem Ethanol [26]. Bei der Destillation von Wasser-Ethanol-Gemischen stellt sich bei einer Alkoholkonzentration von ca. 95 Gew.% ein azeotropes Gemisch ein [85]. Die Alkoholkonzentration kann deshalb nur durch aufwendige Verfahren weiter erhöht werden [26]. Diese Verfahren, wie z.B. die Azeotrop- oder Extraktivdestillation [85] sind sehr energieaufwendig, wodurch sich im Vergleich zum konventionellen Prozess der Ölextraktion mit Hexan höhere Verfahrenskosten ergeben [21].

Aus diesem Grund wurden von BAKER et al. unter anderem Versuche durchgeführt, in denen die Extraktion mit Alkoholkonzentrationen vorgenommen wird, die maximal dem azeotropen Punkt des Wasser-Alkohol-Gemischs entsprachen [26,77]. Im Gegensatz zum o.g. Verfahren wurde von BAKER et al. darüber hinaus Isopropanol anstelle von Ethanol verwendet. Der Grund hierfür besteht in der höheren Löslichkeit von Öl in Isopropanol als in Ethanol (vgl. **Abb. 9**) [1,25], wodurch auch bei niedrigeren Alkoholkonzentrationen eine ausreichende Extrahierbarkeit des Öls gegeben ist. Darüber hinaus ergibt sich gegenüber dem zuvor beschriebenen Verfahren ein weiterer Vorteil. Dieser besteht darin, dass durch die Verwendung niedriger Alkoholkonzentrationen der Alkohol nicht dehydratisierend wirkt, wodurch die Notwendigkeit einer zusätzlichen, energieaufwändigen Trocknung der Flocken entfällt. Auf der Grundlage dieser Versuchsergebnisse wurde von BAKER et al. ein Prozess entwickelt, in dem das Öl aus Sojaflocken in einem kontinuierlichen Extraktor im Gegenstrom extrahiert wird [26]. Die Extraktionstemperatur im Extraktor beträgt bei der Verwendung des Azeotrops (Isopropanolkonzentration 87,7 Gew.%)  $77 \pm 2^\circ\text{C}$ . Die Miscella (Öl und Extraktionsmittel) wird nach dem Extraktor auf eine Temperatur von 15°C abgekühlt. Hierdurch wird die Löslichkeit des Öls im Alkohol vermindert. Es bilden sich zwei Phasen (Ölphase und Alkoholphase), die im Anschluss in einem Separator getrennt werden. Der Alkohol wird durch Abpressen und Abdampfen aus den extrahierten Flocken zurückgewonnen. Der Restölgehalt der so entölten Flocken liegt bei ca. 2 %.

LUSAS et al. entwickelten in den 80er Jahren ein ähnliches Verfahren wie das von BAKER et al. Sie verwendeten ebenfalls Isopropanol als Extraktionsmittel. Abweichend von diesem Verfahren wird die Extraktion des Öls jedoch mit Alkoholkonzentrationen oberhalb des azeotropen Punkts vorgenommen [25,27]. Dazu werden Sojaflocken im Verhältnis 1:1 mit 95 Gew.% Isopropanol bei einer Temperatur von 77°C in bis zu neun Stufen extrahiert. Mit diesem Verfahren wird ein Restölgehalt von ca. 1 % erzielt. Die Rückgewinnung von Alkohol oberhalb des azeotropen Punkts ist, wie bereits beschrieben, durch einen erhöhten Energieaufwand und damit höhere Kosten gegenüber der Alkoholorückgewinnung unterhalb des azeotropen Punkts verbunden. Durch die Anwendung einer speziellen Membrantechnik

der sog. Pervaporation konnten LUSAS et al. die Kosten zur Rückgewinnung des Alkohols jedoch deutlich verringern [27,28].

In einem von KARNOFSKY entwickelten Verfahren erfolgt die Extraktion des Öls mit Ethanol aus Sojaflocken über mehrere Extraktionsstufen im Gegenstrom, wobei als Koppelprodukt ein Proteinkonzentrat mit einem Proteingehalt von  $\geq 70\%$  anfällt (**Abb. 10**) [4,30,86,87]. Im Gegensatz zur konventionellen Vorgehensweise werden zunächst die löslichen Kohlenhydrate und erst im Anschluss das Öl extrahiert. In der ersten Extraktionsstufe wird dazu eine Alkoholkonzentration von 50-70 Gew.% und eine Temperatur von 35-65°C eingestellt. Hierbei gehen vorwiegend Kohlenhydrate und Phospholipide in Lösung. Die Extraktions-temperatur und die Alkoholkonzentration werden dabei in Abhängigkeit vom gewünschten Proteinprodukt gewählt. In den angegebenen Bereichen bewirken dabei niedrige Temperaturen und hohe Alkoholkonzentrationen einen niedrigen Denaturierungsgrad und damit eine hohe Proteinlöslichkeit im Proteinkonzentrat. Die zweite Extraktionsstufe dient der Einstellung der Alkoholkonzentration durch die Zugabe wässrigen Ethanols. Dadurch wird der den Flocken entgegengeführte Alkohol mit einer Konzentration von 90 Gew.% auf ein geeignetes Niveau für die Extraktion der Kohlenhydrate und Phospholipide in der ersten Stufe eingestellt. In der dritten Extraktionsstufe wird anschließend der Hauptanteil des Öls mit 90 Gew.% Ethanol in der Nähe des Siedepunkts des Ethanols extrahiert. Zur weiteren Reduzierung des Ölanteils der Flocken werden diese in Stufe vier mit 92 Gew.% ebenfalls nahe dem Siedepunkt extrahiert. Die Miscella (Öl und Extraktionsmittel) wird ähnlich wie im Verfahren von BAKER et al. gekühlt und durch Zentrifugation in die Phasen Öl und Extraktionsmittel getrennt. Der Alkohol wird durch einen mehrstufigen Verdampfungsprozess zurückgewonnen [88]. Das mit dem Verfahren hergestellte Proteinkonzentrat hat einen Proteingehalt von ca. 72 % und besitzt einen Restölgehalt von ca. 1,0 %.



### 2.5.2 Verdrängungsverfahren

Im Gegensatz zur konventionellen Extraktion des Öls mit Hexan und des Öls mit Alkoholen wird bei den im Folgenden beschriebenen Verfahren das Öl aus dem Rohstoff nicht extrahiert, sondern aus der Zellmatrix verdrängt [89] und durch Zentrifugation von den anderen Rohstoffbestandteilen separiert.

RHEE et al. gelang es mit der Entwicklung eines wässrigen Verdrängungsverfahrens (AEP = Aqueous Extraction Process) die Entölung des Rohstoffs mit der Herstellung von Proteinprodukten zu koppeln [7,36,40,41,90]. Mit diesem Verfahren können sowohl Proteinkonzentrate als auch –isolate hergestellt werden. Die wässrige Extraktion wird dabei teilweise mit der Zugabe von Enzymen z.B. Proteasen, Pectinasen und Cellulasen kombiniert [33,91].

Für die Sojaproteinkonzentratherstellung wird für die Extraktion ein pH-Wert von 4,5 gewählt, welcher dem isoelektrischen Punkt der Sojaproteine entspricht [1,4]. Hierdurch wird die Löslichkeit des Proteins vermindert. Der Rohstoff (Sojamehl) wird mit Wasser zu einem Brei vermischt, der anschließend zentrifugiert wird. Dabei entstehen drei Phasen, eine Öl-Emulsionsphase, eine Extraktphase und eine Feststoffphase. Die Feststoffphase, welche den Hauptanteil des Proteins enthält, wird anschließend getrocknet. Das so gewonnene Sojaproteinkonzentrat besitzt einen Proteingehalt von über 65 % in der Trockensubstanz. Damit das Öl aus der Öl-Emulsionsphase gewonnen werden kann, muss die Emulsion durch geeignete Verfahren gebrochen werden. Dies kann z.B. durch Phaseninversion, pH-Wert- oder Temperaturänderung erfolgen [38-41].

Die Herstellung von Sojaproteinisolat erfolgt durch wässrige Verdrängung in der Weise, dass das Sojamehl zunächst in einem pH-Wert-Bereich von 6,6-9,0 bei einer Temperatur von über 40°C und einem Verhältnis von Sojamehl und Wasser von 1:12 extrahiert wird. Anschließend wird der Brei zentrifugal in zwei Phasen getrennt, eine Feststoffphase, welche hauptsächlich Polysaccharide und Fasern enthält, und eine Extraktphase, in der vorwiegend das gelöste Protein enthalten ist. Das Protein wird anschließend bei einem pH-Wert von 4,5 aus der Extraktphase gefällt. Bei der darauffolgenden Zentrifugation bilden sich drei Phasen, eine Öl-Emulsionsphase, eine Extraktphase und eine Feststoffphase. Die Feststoffphase, die vorwiegend aus Protein besteht, wird nach Neutralisation sprühgetrocknet. Der Proteingehalt des so erhaltenen Sojaproteinisolats beträgt ca. 90 % in der Trockensubstanz. Zur Gewinnung des Öls aus der Öl-Emulsionsphase muss diese, wie bereits bei der Proteinkonzentratherstellung erwähnt, mit geeigneten Verfahren gebrochen werden.

Ein schwerwiegender Nachteil dieser Verfahren besteht darin, dass die Proteinprodukte gegenüber konventionell hergestellten einen erhöhten Restölgehalt aufweisen. Der Restölgehalt beträgt bei der Verarbeitung von Sojabohnen 8-10% [7,38]. Damit eignen sich diese Proteinprodukte als Zusatzstoff in Lebensmitteln nicht, weil sie aufgrund des hohen Restölgehalts leicht ranzig werden und sich deshalb negativ auf die Haltbarkeit der Lebensmittel auswirken [2].

Von FRISCHE et al. wurde ein Verfahren entwickelt, in dem anstelle von Wasser ein Wasser-Alkohol-Gemisch zur Verdrängung des Öls aus der Zellmatrix verwendet wird [42-45]. Ein entscheidender Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem wässrigen Verfahren besteht darin, dass durch die Verwendung von Alkohol als Hilfsstoff die Bildung einer Emulsionsphase unterbunden werden kann. Damit kann eine aufwändige Aufarbeitung der Emulsion zur Freisetzung des Öls entfallen.

Der Rohstoff wird bei diesem Verfahren fein zerkleinert und mit einem Wasser-Alkohol-Gemisch im Verhältnis 1:1 bis 1:10 vermischt, wobei als alkoholische Komponente Methanol, Ethanol, Propanole oder Butanole verwendet werden. Der Anteil des Alkohols im Wasser-Alkohol-Gemisch beträgt dabei in Abhängigkeit vom verwendeten Rohstoff zwischen 5-75 Gew.%. Nach einem Malaxierprozess wird die Maische mittels Zentrifugation in einem Schritt in eine wässrige, feste Bestandteile enthaltene Phase und eine flüssige, organische Phase getrennt [42]. Das Verfahren von FRISCHE et al. ist auf die Gewinnung von nativen, organischen Stoffen in Form von Ölen, Fetten und Wachsen und deren Derivaten aus nativen Stoffgemengen (Ölfrüchte, pflanzliche und tierische Gewebe) gerichtet [42]. Das so gewonnene Rohöl enthält im Gegensatz zum mit Hexan extrahierten Rohöl nur einen geringen Anteil an Phosphatiden und freien Fettsäuren [92].

Die aus der Patentschrift zu ziehende Lehre ist im Anwendungsbeispiel 6 konkretisiert. Aus diesem geht hervor, dass bei der Anwendung des Verfahrens auf Sojabohnen üblicher Zusammensetzung relativ große Mengen an Öl in der wässrigen, feste Bestandteile enthaltenen Phase verblieben [42]. Dies sind unter der Annahme eines Ölgehalts im Rohstoff von ca. 20 % und bezogen auf den für Sojabohnen angegebenen Wert an gewonnenem Öl mehr als die Hälfte des Ölgehalts der Sojabohne. Dieser Ölgehalt in der wässrigen, feste Bestandteile enthaltenen Phase ist viel zu groß, um aus dieser direkt Proteinprodukte gewinnen zu können.

### 3 Material und Methoden

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Materialien und Methoden beschrieben. Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung eines neuen Verfahrens. Aus diesem Grund ist bei einigen Versuchen deren Durchführung im Kapitel „Ergebnisse und Diskussion“ detailliert beschrieben.

#### 3.1 Rohstoff

Als Rohstoff dienten vorgereinigte handelsübliche Sojabohnen (US grade No. 2), die zu vollfetten Sojamehlen verarbeitet wurden. Außerdem wurde ein handelsübliches vollfettes Sojamehl eingesetzt. Die Rohstoffe wurden von der Fa. Degussa Texturant Systems zur Verfügung gestellt.

#### 3.2 Herstellung von vollfetten Sojamehlen

Die Bohnen wurden zur Vorbereitung auf das Schälen zunächst auf einen Wassergehalt  $< 8\%$  in einem Hordentrockner (Eigenbau) getrocknet und dann zur Equilibrierung des Wassergehalts für 5 Tage in einem luftdicht verschlossenen Behälter gelagert. Danach wurden die Bohnen mit Hilfe eines Walzenstuhls (Variostuhl CZWVE 2031, Bühler) grob gebrochen. Die gebrochenen Bohnen wurden zur Abtrennung der Schalen von den Kotyledonenbruchstücken im Aspirator eines Labortrieurs (Labofix, Emceka Gomper) aspiriert. Für die Vermahlung der Kotyledonenbruchstücke wurden für die Laborversuche zwei unterschiedliche Mühlen eingesetzt. Dabei handelte es sich um eine Schlagkreuzmühle (Type 200, Kamas) (Mehl 1) und um eine Prallmühle (UT 02, Bauermeister) (Mehl 2). Erstere wurde mit einem Siebeinsatz mit einer lichten Maschenweite von  $1000\ \mu\text{m}$  und letztere mit einem von  $500\ \mu\text{m}$  betrieben. Für die Technikumsversuche wurden die Kotyledonenbruchstücke z.T. mit der Prallmühle (UT 02, Bauermeister) vermahlen, in die ein Siebeinsatz mit einer lichten Maschenweite von  $1000\ \mu\text{m}$  eingelegt war (Mehl 3).

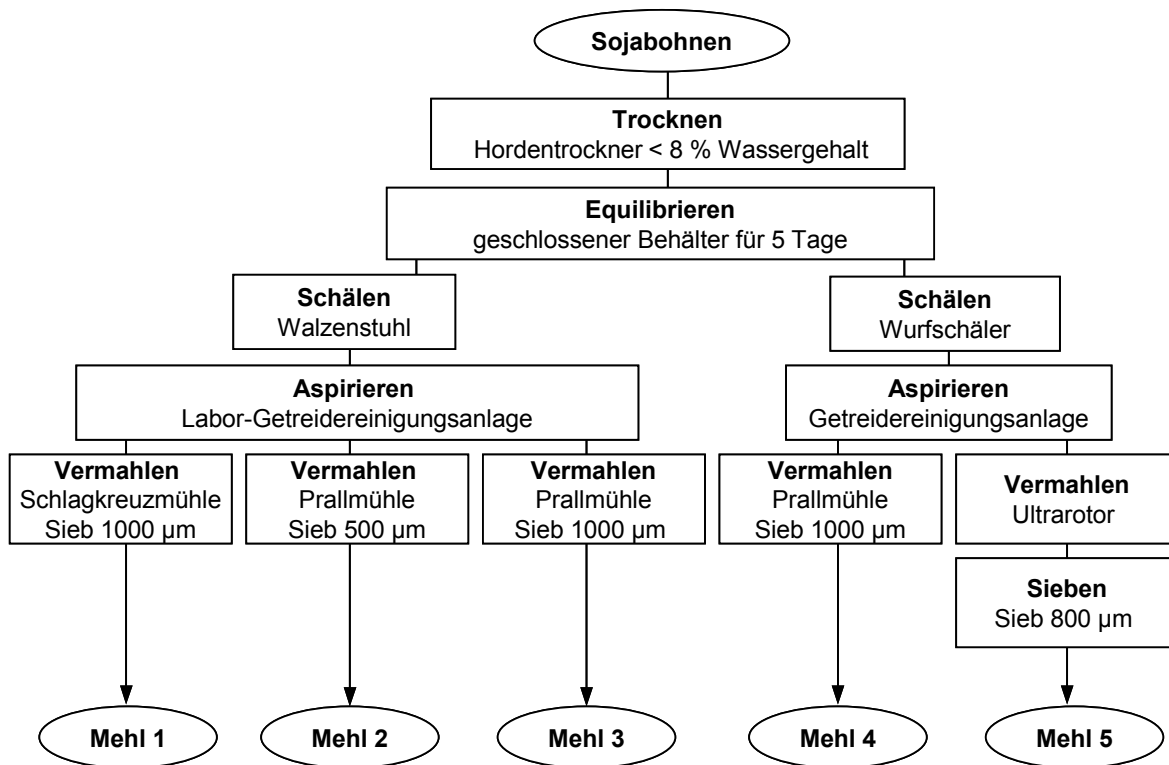
**Tab. 4:** *Inhaltsstoffzusammensetzung der verwendeten Mehle*

Inhaltsstoff	Inhaltsstoffgehalt Mehl [%TS]					
	1	2	3	4	5	6
Wasser	5,8	6,3	8,5	5,4	5,4	7,5
Protein	38,3	38,7	37,1	37,9	40,7	40,9
Fett	25,8	25,5	25,1	25,5	24,6	22,8

Zur Verringerung des zeitlichen Aufwands zur Herstellung von vollfetten Sojamehlen wurden diese wie nachfolgend beschrieben hergestellt. Die analog der o.g. Vorgehensweise getrockneten und equilibrierten Sojabohnen wurden mit einem Wurf Schäler (FZD024, Stephan-Werke) mit einer Leistung von ca. 300 kg Bohnen/h grob gebrochen und kontinuierlich in eine Getreidereinigungsanlage (Bühler) gefördert, in der die Trennung der Schalen von den Kotyledonenbruchstücken durch Aspiration erfolgte. Die Kotyledonenbruchstücke wurden anschließend analog der o.g. Vorgehensweise zu einem Teil mit einer Prallmühle (UT 02, Bauermeister), in die ein Siebeinsatz mit einer lichten Maschenweite von  $1000\ \mu\text{m}$

eingelegt war (Mehl 4) und zu einem weiteren Teil mit einer sieblosen Prallmühle (Ultra-Rotor, Modell II, Jäckering Altenburger Maschinen) vermahlen. Das mit dem Ultra-Rotor hergestellte Mahlgut wurde mit einem Sieb (902366, Mühlenbau Dresden) gesiebt, in das ein Siebeinsatz (Retsch) mit einer lichten Maschenweite von 800 µm eingelegt war (Mehl 5).

Die Herstellung der Mehle ist in der **Abb. 11** sowie deren Inhaltsstoffzusammensetzung in der **Tab. 4** dargestellt. In der **Tab. 4** ist außerdem die Zusammensetzung des handelsüblichen vollfetten Sojamehls (Mehl 6) aufgeführt.



**Abb. 11:** Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Herstellung vollfetter Sojamehle

Wie in der **Tab. 5** zu sehen ist, hatte das hergestellte Mehl 1 im Vergleich zu den anderen verwendeten Mehlen bezogen auf die Siebmaschenweite von < 200 µm die größten Partikel. Die Partikelgrößenverteilung der hergestellten Mehle 3 und 4 war nahezu gleich. Das Mehl 5 wies im Vergleich dazu geringfügig gröbere Partikel auf. Das Mehl 6 wies keine Partikel > 200 µm auf und war damit ebenso fein vermahlen wie das selbst hergestellte Mehl 2.

**Tab. 5:** Feinheitsgrad der verwendeten Mehle (Luftstrahlsiebung)

Maschenweite	Siebdurchgang Mehl [%]					
	1	2	3	4	5	6
200 µm	59,8	99,0	93,5	94,3	87,9	100,0

### 3.3 Versuche zur Entölung von Sojamehl im Labormaßstab

Wässriges Isopropanol (IPA) wurde in einem 2 l Becherglas unter Rühren mit 250 g Sojamehl versetzt und in einen Rührbehälter (Eigenbau) mit einem Füllvolumen von ca. 4 l überführt. Die Zusammensetzung und Menge des wässrigen IPA wurden dabei variiert (Kap. 4.2). Die Maische wurde mit einem Rührwerk (RE162/P, Janke & Kunkel) bei einer Geschwindigkeit von 250 U/min gerührt. Die Rührzeit betrug, sofern nicht anders spezifiziert, 15 min. Danach wurde die Maische unter Spülen mit max. 50 ml frischem wässrigen IPA in zwei 800 ml-Zentrifugenbecher überführt und 10 min bei 5700·g zentrifugiert. Dabei bildeten sich zumeist drei Phasen. Die beiden oberen Phasen, die Ölphase und das wässrige IPA mit den darin gelösten Substanzen (nachfolgend Extrakt genannt), wurden in 800 ml-Zentrifugenbecher von der unteren Phase, dem Entölungsrückstand, dekantiert. Hierbei bildeten die beiden Flüssigkeiten eine instabile Emulsion. Zur Gewinnung des Öls wurde diese durch erneute Zentrifugation unter den o.g. Bedingungen in zwei Phasen getrennt (1. Separierungsstufe). Der Extrakt wurde anschließend mit einer Pipette abgezogen und für die zweite Ölseparierung mit dem Entölungsrückstand resuspendiert. Dafür wurden die beiden Fraktionen in einem 2 l-Becherglas mit einem Blattrührer ca. 1 min (IKA RW 20, Janke & Kunkel) intensiv gemischt. Anschließend wurde wie bei der ersten Ölseparierung weiterverfahren (2. Separierungsstufe). Der Entölungsrückstand wurde mit einer seiner feuchten Masse entsprechenden Menge an destilliertem Wasser suspendiert und gefriergetrocknet. Der Extrakt wurde nach einer weitestgehenden Abdampfung des IPA in einem Vakuumrotationsverdampfer (Labo-Rota S300, Resona Technics) ebenfalls gefriergetrocknet.

Abweichend von dieser Vorgehensweise wurde 1 kg Sojamehl mit 3 kg wässrigem IPA (zumeist 33 Gew.-% IPA) angemaischt und in einem Hochdruckhomogenisator (Lab 60-15 TBSI, APV Gaulin) aufgeschlossen. Anschließend wurden aliquote Anteile der Homogenisate entsprechend der oben beschriebenen Vorgehensweise zur Trennung der Phasen aufgearbeitet.

### 3.4 Versuche zur Herstellung von Sojaproteinprodukten im Labormaßstab

Zur Aufbereitung des Entölungsrückstands zu Proteinkonzentraten wurde dieser mit definierten Volumina an wässrigen Isopropanollösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen jeweils 30 min extrahiert und anschließend zur Abtrennung des Konzentrats zentrifugiert. Es wurden zumeist 50 g Entölungsrückstand eingesetzt. Detaillierte Angaben über die Extraktionsbedingungen sind im Kap. 4.5.1 aufgeführt.

Für die Herstellung von Sojaproteinisolaten ist im Hinblick auf die Erzielung einer möglichst hohen Proteinausbeute eine hohe Proteinlöslichkeit im Ausgangsmaterial erforderlich. Zur Anhebung der Proteinlöslichkeit der Proteinprodukte wurde ein Verfahren angewendet, welches an das von HOWARD et al. entwickelte angelehnt war [83]. Es wurden jeweils Ansätze von 10 bzw. 100 g Proteinprodukt eingesetzt.

Im ersten Fall wurde das Proteinprodukt in einem 250 ml-Becherglas in 150 ml temperiertem Wasser suspendiert. Die Temperatur des Wassers war dabei so eingestellt, dass sich nach dem Mischen mit dem Proteinprodukt eine definierte Temperatur einstellte. Anschließend wurde

der pH-Wert der Suspension mit 10 %-iger NaOH auf den gewünschten Wert eingestellt und die Suspension über eine definierte Zeit mit einem Ultra-Turrax (T 25 mit Dispergiereinheit S25N-25G, Janke & Kunkel) bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1100 U/min geschert. Anschließend wurde die Suspension 10 min bei 3000·g zentrifugiert. Überstand und Sediment wurden durch Dekantieren voneinander getrennt und anschließend gefriergetrocknet.

Im zweiten Fall wurde analog vorgegangen. Abweichend davon wurde ein 2500 ml Becherglas und ein Ultraturax (T50 mit Rotormesser S50N-W65 SK, Janke & Kunkel) verwendet. Die Umdrehungsgeschwindigkeit betrug in diesem Fall 6000 U/min.

Ergänzend zu diesen Versuchen wurden Fällungsversuche durchgeführt. Hierzu wurden 400 ml des nach der beschriebenen Methode erhaltenen Überstands auf 24°C temperiert und anschließend mittels 10 %-iger HCl auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt, um das Protein auszufällen. Anschließend wurde zur Abscheidung der Proteinflocken wie beschrieben zentrifugiert.

Zur Reinigung des Präzipitats wurde dieses bei einem pH-Wert von 4,5 ausgewaschen und zur Abtrennung der gelösten Substanzen zentrifugiert. Nach erneutem Auswaschen und Zentrifugieren wurde das Isolat mit 10 %-iger NaOH neutralisiert und gefrier- oder sprühgetrocknet.

### **3.5 Herstellung von Sojaproteinprodukten nach den im Labormaßstab optimierten Verfahrensparametern**

Die Proteinprodukte wurden hinsichtlich ihrer funktionellen Eigenschaften charakterisiert. Dazu wurden verschiedene Sojaproteinprodukte unter den im Labormaßstab optimierten Verfahrensbedingungen hergestellt, die nachfolgend detailliert beschrieben werden.

#### **3.5.1 Herstellung eines Sojaproteinkonzentrats SPC-IPA**

Chargen von jeweils 100 g feuchtem Entölungsrückstand wurden mit 750 ml 44 %-igem IPA versetzt und für 30 min bei Raumtemperatur mit einem Blattrührer (IKA RW 20, Janke & Kunkel) gerührt. Die Suspension wurde dann bei 5700·g in einer Becherzentrifuge (Variofuge 3.2RS, Heraeus Sepatech) zentrifugiert. Der dabei erhaltene Extraktionsrückstand wurde mit 750 ml 85 %-igem IPA vermischt und erneut für 30 min unter den zuvor beschriebenen Bedingungen gerührt, wobei die Extraktionstemperatur auf 65°C angehoben wurde. Zur Abtrennung des Extraktionsrückstands wurde das Gemisch erneut bei 5700·g zentrifugiert. Der Rückstand wurde anschließend gefrier- oder sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgte nach einer Verdünnung des feuchten Rückstands mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:10, so dass die IPA-Konzentration ca. 3 % betrug. Das Produkt wird nachfolgend als SPC-IPA (Soy Protein Concentrate, Extraktionsmittel: Aqueous Isopropyl Alcohol) bezeichnet.



### 3.5.2 Herstellung eines Sojaproteinkonzentrats SPC-MT

Chargen von jeweils 100 g sprühgetrocknetem Entölungsrückstand wurden in einem 2 l-Becherglas mit 1500 g destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 90°C vermischt. Das Gemisch wurde anschließend mit 10 %-iger NaOH auf einen pH-Wert von 7,7 eingestellt und für 6 min mit einem Ultra-Turrax (T50 mit Rotormesser S50 N W65 SK, Janke & Kunkel) bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 6000 U/min geschert. Anschließend wurde die Suspension bei 5700·g zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert. Die im Überstand enthaltenen Proteine wurden mittels 10 %-iger HCl bei einem pH-Wert von 4,5 gefällt. Die dabei entstehende Suspension wurde zur Gewinnung des Präzipitats zentrifugiert. Das Präzipitat wurde im Verhältnis 1:5 mit destilliertem Wasser zu einer Suspension aufgerührt, mit 10 %-iger NaOH neutralisiert und anschließend sprühgetrocknet. Das hergestellte Produkt wird nachfolgend als SPC-MT (Soy Protein Concentrate, Mechanisch-Thermische Modifizierung) bezeichnet.

### 3.5.3 Herstellung eines Sojaproteinisolats SPI-MT

Die Herstellung des Sojaproteinisolats SPI-MT erfolgte zunächst analog zur Herstellung des Sojaproteinkonzentrats SPC-MT. Abweichend dazu wurde im Anschluss an die Fällung das Präzipitat zweimal im Verhältnis 1:1 mit Wasser ausgewaschen und zentrifugiert. Der erhaltene Rückstand wurde mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:5 verdünnt, mittels 10 %-iger NaOH neutralisiert und sprühgetrocknet.

### 3.5.4 Herstellung eines Sojaproteinisolats SPI-IPA,MT

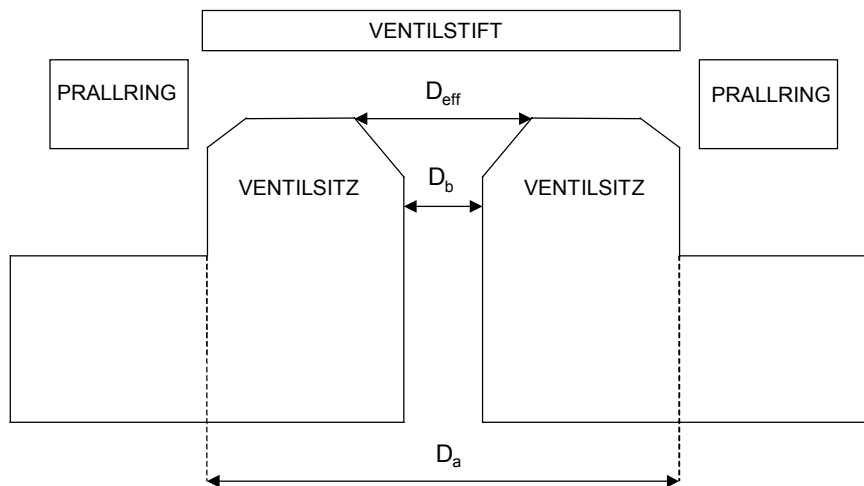
Die Herstellung des Sojaproteinisolats SPI-IPA,MT erfolgte analog der unter Kap. 3.5.1 beschriebenen Verfahrensschritte. Das dabei erhaltene sprühgetrocknete Sojaproteinprodukt wurde anschließend mittels mechanisch-thermischer Modifizierung analog zu der unter Kap. 3.5.3 beschriebenen Vorgehensweise weiterverarbeitet.

### 3.5.5 Trocknung der Sojaproteinprodukte

Die feuchten Produkte wurden zur Vorbereitung der Sprühtrocknung im Verhältnis 1:5 mit Wasser vermischt und anschließend mit einem Sprühtrockner (Mobile Minor<sup>TM</sup> „2000“ Typ G, GEA) getrocknet. Die Eingangstemperatur der Trocknungsluft wurde auf 200°C und die Temperatur der Abluft auf 80°C eingestellt. Die Zerstäubung der Produkte erfolgte mit einer Gleichstrom-Zweistoffdüse. Der Luftvolumenstrom betrug bei einer maximalen Ventilatordrehzahl von 3000 U/min ca. 120 m<sup>3</sup>/h.

### 3.6 Versuche zur Entölung von Sojamehl im Technikumsmaßstab

Das Sojamehl wurde in einem Verhältnis von einem Teil Sojamehl zu drei Teilen wässrigem IPA (SL-Verhältnis 1:3) mit zumeist 33 Gew.-% IPA mit einem Rührer (IKA RW 20, Janke & Kunkel) angemaischt. Die Maische wurde mit Hilfe einer Exzentrerschneckenpumpe (4 NE 20A, Netzsch Mohnopumpen) in zwei verschiedenen Hochdruckhomogenisatoren (LAB 60/105-6TBS, APV Gaulin bzw. NS 3006H, NIRO Soavi) aufgeschlossen. Neben dem in dem Homogenisator NS 3006H, NIRO Soavi üblicherweise eingesetzten Standardventil wurde ein sog. Messerkantenventil verwendet.



**Abb. 12:** Schnitt durch eine Homogenisiererventilzone

Die eingesetzten HD-Ventile unterschieden sich hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Geometrien im jeweiligen Ventilsitz. Der Ventilstift und der Prallring waren bei beiden Ventilgeometrien identisch. Die **Abb. 12** zeigt einen Schnitt durch die Homogenisiererventilzone. In der **Tab. 6** sind dazu die für beide Homogenisiererventile wesentlichen Maße der Ventilsitze aufgeführt. Aus dieser wird ersichtlich, dass sich die Homogenisiererventile nur durch ihre unterschiedlichen Maße bzgl. des effektiven Durchmessers ( $D_{\text{eff}}$ ) unterschieden.

**Tab. 6:** Wesentliche Maße der verwendeten Ventilsitze

Ventilart	$D_{\text{eff}}$ [mm]	$D_b$ [mm]	$D_a$ [mm]
Standard	8,0	5,0	11,9
Messerkante	10,9	5,0	11,9

Die aufgeschlossene Maische wurde anschließend entweder mit Hilfe einer Becherzentrifuge (Variofuge 3.2RS, Heraeus Sepatech) in die Phasen Ölphase, wässriges IPA mit den darin gelösten Substanzen (Extrakt) und Entölungsrückstand oder mit einem Labor-Dekanter (MDZ 003, Lemitec) in die Phasen Oberlauf und Entölungsrückstand getrennt.

Die Trennung mittels Becherzentrifuge erfolgte 10 min bei einer Zentrifugalbeschleunigung von  $5700 \cdot g$ . Die dabei gebildeten oberen zwei Phasen, die Ölphase und der Extrakt, wurden durch Dekantation von der unteren Phase, dem Entölungsrückstand, getrennt. Die beiden Flüssigkeiten wurden anschließend unter den gleichen Bedingungen erneut zentrifugiert. Das Öl wurde anschließend mit einer Pipette vom Extrakt getrennt (1. Separierungsstufe). Wenn zwei Separierungsstufen zur Abtrennung des Öls aus dem Entölungsrückstand angewendet wurden, dann wurde im Anschluss an den zweiten Zentrifugationsschritt der Extrakt erneut mit dem Entölungsrückstand verrührt und wie oben beschrieben durch Zentrifugation in die drei Phasen getrennt. Der Entölungsrückstand und der Extrakt wurden mit einer ihrer Masse entsprechenden Menge an Wasser suspendiert und im Anschluss daran gefriergetrocknet.

Die Trennung der aufgeschlossenen Maische mit Hilfe des Labor-Dekanter resultierte in zwei Phasen, dem Entölungsrückstand und dem Oberlauf. Der Oberlauf enthielt dabei das Öl und den Extrakt mit nicht abtrennbarem Feststoff. Das Öl wurde durch Zentrifugation mit der Becherzentrifuge unter den oben beschriebenen Bedingungen abgetrennt (1. Dekantation). Zur Abtrennung des im Entölungsrückstand verbliebenen Öls wurde der aus der 1. Dekantation erhaltene Extrakt mit dem nicht abtrennbaren Feststoff erneut mit dem Entölungsrückstand verrührt (resuspendiert) und dekantiert (2. Dekantation). Der Entölungsrückstand (Entölungsrückstand II) und der Oberlauf wurden anschließend analog zu der zuvor beschriebenen Vorgehensweise gefriergetrocknet. Detaillierte Angaben über die Verfahrensparameter zur Trennung mit Hilfe des Labor-Dekanter können dem Kap. 4.7.3 entnommen werden.

### **3.7 Versuche zur Entölung von Sojamehl und zur Herstellung von Sojaproteinprodukten im Pilotmaßstab**

Im ersten Pilotversuch erfolgte das Anmaischen von Sojamehl und wässrigem IPA diskontinuierlich. Dazu wurden 20 kg des Sojamehls mit 60 kg 33 Gew.-% IPA mit einem Rührer vermischt. Die hergestellte Maische wurde mit Hilfe einer Exzentrerschneckenpumpe (Typ 11.742, Lenze) in einem Hochdruckhomogenisator (NS 3006H, NIRO Soavi) aufgeschlossen und anschließend mit einem Dekanter (CA 225, Westfalia Separator) in Oberlauf und Rückstand getrennt.

In den weiteren Pilotversuchen erfolgte das Anmaischen von Sojamehl und wässrigem IPA kontinuierlich. Dazu wurde das Sojamehl mit einer Schüttelrinne (Typ MAH, Chemieanlagenbau Staßfurt) oder mit einer Dosiereinrichtung (Flex Wall Feeder, Brabender) dosiert. Das wässrige IPA wurde mit einer Exzentrerschneckenpumpe (Typ 11.742, Lenze) dosiert. Das Vormischen der beiden Teilströme erfolgte mit einer Exzentrerschneckenpumpe mit Förderschnecke (Typ 60, Katt), welche die Maische zu einem Schlaufenmischer (Modell Gr. 50, dmt) förderte. Der Aufschluss und die Trennung der Maische erfolgten mit den o.g. Maschinen. Zur Abrennung des Öls aus dem Oberlauf wurde ein Tellerseparator (NA 7, Westfalia Separator) eingesetzt.

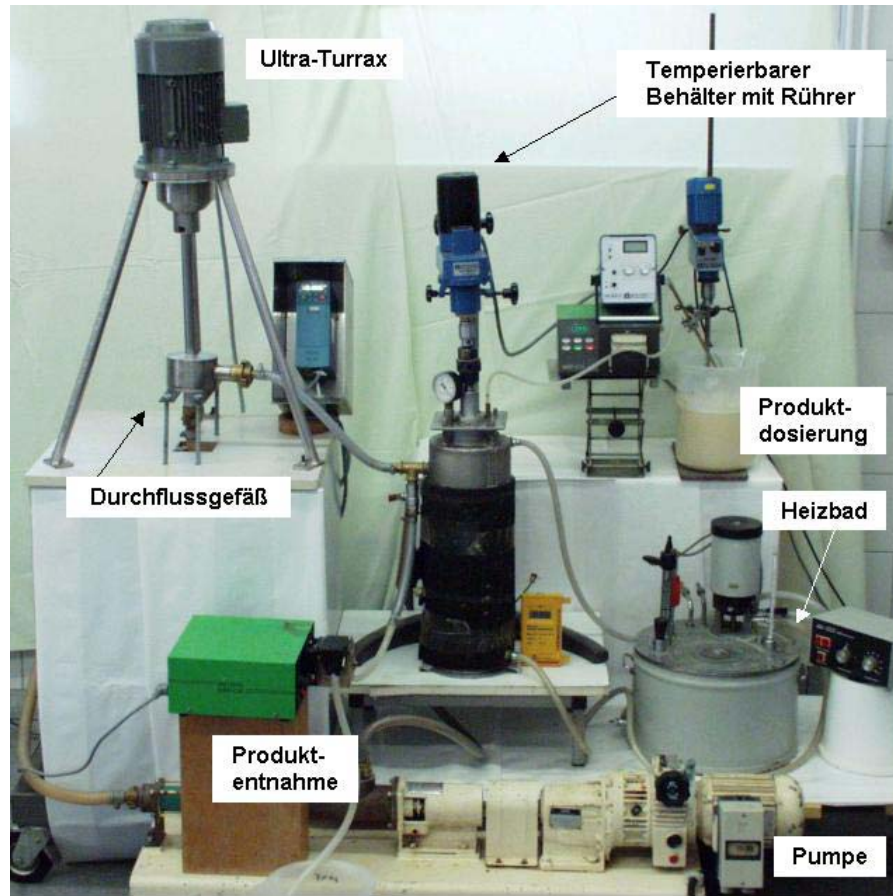
Aus dem Entölungsrückstand II wurden Sojaproteinprodukte (Konzentrate, Isolate) hergestellt. Zur Herstellung der Proteinprodukte wurde zur Trennung der Phasen ebenfalls ein Dekanter (CA 225, Westfalia Separator) eingesetzt. Detaillierte Angaben über die bei den Pilotversuchen zur Entölung des Sojamehls und zur Herstellung der Sojaproteinprodukte gewählten Versuchsbedingungen sind im Kap. 4.9 aufgeführt. Die Pilotversuche wurde bei der Fa. Westfalia Separator in Oelde durchgeführt.

Die Trocknung der im Pilotmaßstab erhalten Proteinprodukte erfolgte entweder durch Gefrier- und Sprühtrocknung oder mit Hilfe eines Ultra-Rotors. Im Fall der Gefriertrocknung wurden die Proben zuvor mit einer ihrer Masse entsprechenden Menge an Wasser versetzt und eingefroren. Die Sprühtrocknung der Produkte erfolgte bei der BAGKF in Detmold mit einem Sprühtrockner (A/S, Typ Minor, NIRO). Dafür wurden alle Produkte so verdünnt, dass sich eine ungefähre Zulaufkonzentration der Suspension von 10 % einstellte. Die Proteinprodukte wurden zusätzlich durch die Zugabe von NaOH auf einen pH-Wert von 7,0 eingestellt. Die Eingangstemperatur der Trocknungsluft wurde auf 180°C eingestellt und die Temperatur der Abluft wurde über die Regelung des Zulaufs auf 80°C eingestellt. Die Zerstäubung der Produkte erfolgte mit einer Gleichstrom-Zweistoffdüse. Die Trocknung der Proteinprodukte mit Hilfe eines Ultra-Rotors (Modell IIIa „CS“, Altenburger Maschinen) erfolgte bei der Fa. Jäckering in Hamm. Die Eingangstemperatur betrug dabei ca. 130°C und die Ausgangstemperatur ca. 65°C.

### **3.8 Kontinuierliche Proteinextraktion aus dem Entölungsrückstand II**

In der **Abb. 13** ist die Anlage zur kontinuierlichen Proteinextraktion aus dem Entölungsrückstand II dargestellt. Die Versuche zur Proteinextraktion erfolgten in Anlehnung an die im Labormaßstab zur Herstellung von Sojaproteinisolaten gewählte Vorgehensweise mit einem gekapselten Ultra-Turrax als Scherzelle.

Ziel der Versuche war es, einen Weg für die Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Proteinextraktion aus dem Entölungsrückstand II aufzuzeigen aus dem ein Proteinisolat hergestellt werden kann. Dafür wurde die dargestellte Anlage aufgebaut, deren wesentliche Teile ein beheizbarer Behälter (Eigenbau) mit Rührwerk (RE162/P, Janke & Kunkel) und ein Ultra-Turrax mit einer Durchflussszelle (Eigenbau) sind, in der sich das Scherwerkzeug (S 50 KR-G 45 M, IKA-Werke) befindet. Durch diese beiden Anlagenteile wurde die aus dem sprühetrockneten Entölungsrückstand II und Leitungswasser bestehende Suspension über eine Mohnopumpe (ZNE 20 A, Netzsch Mohnopumpen) im Kreis gefördert und in der Scherzelle intensiv vom laufenden Scherwerkzeug geschert. Die Suspension wurde über den Heizmantel des Rührbehälters mit einem Heizbad (NBS15/12, Lauda) temperiert. Die Dosierung der Suspension erfolgte über den Kopfdeckel des Rührbehälters und die Entnahme aus dem Kreislaufvolumenstrom mit einer Schlauchpumpe (503S, Watson Marlow). Der Kreislaufvolumenstrom betrug 300 l/h und der Zu- und Ablaufvolumenstrom ca. 600 ml/min. Die gescherte Suspension wurde anschließend in einer Zentrifuge (Variofuge 3.2 RS, Heraeus Sepatech) für 10 min bei 5700·g zentrifugiert.



**Abb. 13:** Bild der Anlage zur Proteinextraktion mittels kontinuierlicher Scherung

Die Versuche wurden nach einem fraktionierten  $3^4$ -Faktorenversuchsplan mit Hilfe der Software Central Composite Design durchgeführt. Die Versuchsmatrix wurde von  $3^4=81$  Versuchen nach statistischen Regeln auf 25 Versuche reduziert. Die vier Variablen Temperatur, SL-Verhältnis, Scherintensität und Scherzeit wurden dabei jeweils in drei äquidistanten Niveaus variiert (**Tab. 7**). Der pH-Wert wurde in allen Versuchen wie im konventionellen Verfahren auf pH 9,0 eingestellt. Die Scherintensitäten des Ultra-Turrax entsprachen bei 50, 60 und 70 % 75, 90 und 105 Hz bzw. ca. 4290, 5148 und 6006 U/min.

**Tab. 7:** Versuchsplan für die Durchführung der Versuche

Prozessgröße	-1	Niveau 0	+1
Temperatur [°C]	50	70	90
SL-Verhältnis [-]	1:9	1:12	1:15
Scherintensität [%]	50	60	70
Scherzeit [min]	5	15	25

### **3.9 Analysenmethoden**

Der Rohstoff und die Proteinprodukte wurden hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffzusammensetzung charakterisiert. Nachfolgend sind die diesbezüglich verwendeten Methoden aufgeführt.

#### **3.9.1 Bestimmung des Gehalts an Wasser und verdampfbaren Substanzen**

Die Bestimmung des Gehalts an Wasser und anderen verdampfbaren Substanzen erfolgte durch Feststellung des Gewichtsverlusts bei der Trocknung des Probenmaterials nach AOCS-Standardmethoden. Für die Sojabohnen wurde AOCS-Standard Ac 2-41, für die Sojamehle AOCS-Standard BC 2-49 und für das Öl AOCS-Standard 2b-38 angewendet [93].

#### **3.9.2 Bestimmung des Rohproteingehalts**

Der Rohproteingehalt der Proben wurde nach dem Kjeldahl-Verfahren gemäß DIN EN ISO 3188 bestimmt [94]. Zur Umrechnung des Stickstoffgehalts in den Rohproteingehalt wurde der Faktor 6,25 verwendet.

#### **3.9.3 Bestimmung des Gehalts an freiem Fett**

Die Bestimmung des Gehalts an freiem Fett erfolgte gemäß AOCS-Standardmethode Bc 3-49 durch Extraktion des Probenmaterials mit Petrolether [93]. Da es sich in dem im Rohstoff enthaltenen Fett vorwiegend um Öl handelt, wird nachfolgend der mit Hilfe dieser Methode erhaltene analytische Wert als Ölgehalt bezeichnet.

#### **3.9.4 Bestimmung des Gehalts an Gesamtfett**

Die Bestimmung des Gesamtfettgehalts erfolgte gemäß der Methode von Weibull-Stoldt, die einen Säureaufschluss des Probenmaterials mit Salzsäure vorsieht [95].

#### **3.9.5 Bestimmung des Gehalts an Lipiden**

Der Gehalt an Gesamtlipiden wurde durch Extraktion des Probenmaterials mit Chloroform-Methanol (Folch-Extraktion) bestimmt [96]. Dabei wurde entsprechend der bei CHRISTIE [88] beschriebenen Vorgehensweise zur Extraktion des Probenmaterials sowie der Aufarbeitung des Rohstoffs verfahren.

#### **3.9.6 Bestimmung des Phytinsäuregehalts**

Der Phytinsäuregehalt wurde entsprechend der Methode von Latta und Eskin über die Farb-reaktion freier Eisenionen mit Sulfosalicylsäure photometrisch bestimmt [97]. Abweichend davon wurde zur Extraktion der Phytinsäure 3 %-ige Trichloressigsäure verwendet.

#### **3.9.7 Bestimmung der Trypsininhibitoraktivität**

Die Bestimmung der Trypsininhibitoraktivität erfolgte gemäß AACC Standard 71-10 mit Bezoyl-DL-Arginin-p-Nitroanilid als Substrat.

### 3.9.8 Bestimmung des Isopropanolgehalts

Qualitative Bestimmung: Isopropanol wurde nach thermischer Desorption mittels Gaschromatographie-Massenspektroskopie analysiert.

Quantitative Bestimmung: Die Probe wurde mit Methanol extrahiert und zentrifugiert. Die Methanolphase wurde mittels Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektor analysiert.

### 3.9.9 Bestimmung der freien Fettsäuren im Öl

Die Bestimmung der freien Fettsäuren erfolgte mittels alkalimetrischer Titration mit 0,1 M Kaliumhydroxid-Lösung in Ethanol/Diethylether (1:1, v:v) gegen Phenolphthalein gemäß der DGF-Methode C-V 2.

### 3.9.10 Bestimmung des Phosphatidgehalts

Die Bestimmung des Phosphatidgehalts erfolgte gemäß §35 LMBG L 31.00-6.

### 3.9.11 Bestimmung des Isoflavongehalts

Die Bestimmung des Isoflavongehalts erfolgte photometrisch mittels Folin-Ciocalteus-Phenolreagenz. Die Polyphenole wurden mittels Ethanol-Wasser (75:25, v:v) aus der Probe extrahiert und zentrifugiert. Nach entsprechender Verdünnung wurde der Extrakt vermessen. Die Auswertung erfolgte mit einer Genistein-Standardreihe.

## 3.10 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die morphologische Untersuchung des Zellaufbaus des Probenmaterials wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) (Typ S 2700, Hitachi) durchgeführt. Hierzu war zunächst eine geeignete Aufarbeitung des zu untersuchenden Materials notwendig, welche nachfolgend in Abhängigkeit von der Art des Untersuchungsmaterials beschrieben wird.

Eine Voraussetzung für die Untersuchung des Probenmaterials im REM ist es, dieses möglichst weitreichend und schonend zu trocknen. Dies ist notwendig, weil die Materialstruktur bei Anwesenheit von Wasser unter dem im REM herrschenden Vakuum zerstört werden würde. Es wurde eine Trocknungstechnik gewählt, bei der das Wasser zunächst mit Aceton dem Probenmaterial entzogen wurde und das Aceton anschließend mittels überkritischem CO<sub>2</sub> aus dem Probenmaterial extrahiert wurde. Der besondere Vorteil dieser Trocknungsmethode besteht darin, dass bei der Trocknung keine Phasengrenzfläche durch das Probenmaterial hindurchwandert und dadurch die Bildung damit verbundener Artefakte weitestgehend ausgeschlossen werden kann.

### 3.10.1 Aufbereitung der Entölungsrückstände

Jeweils 10 g der Entölungsrückstände wurden für 10 Minuten in 20 g der wässrigen Acetonlösungen mit aufsteigender Konzentration suspendiert (**Tab. 8**). Anschließend wurden die auf diese Weise entwässerten Proben mit einem Critical-Point-Trockner getrocknet. Die Proben wurden dazu in Suspension (100 % Aceton) in die Druckkammer des Critical-Point-Trockners

eingbracht. Zur Vermeidung von Probenverlusten wurde dabei ein Probenbehälter mit Filterpapier verwendet. Nachdem die Kammer auf eine Temperatur von 7°C und einem Druck von ca. 45 bar eingestellt worden war, wurde die Druckkammer mit flüssigem CO<sub>2</sub> gefüllt. In mehreren Durchläufen wurde dann das Aceton gegen flüssiges CO<sub>2</sub> ausgetauscht. Nach der Entfernung des Acetons (abgelassenes CO<sub>2</sub> geruchsfrei) wurde die Temperatur in der Druckkammer auf 40°C erhöht, wobei der Druck auf ca. 90 bar anstieg. Da diese Bedingungen deutlich oberhalb des Kritischen Punkts des CO<sub>2</sub> liegen (31°C; 73,8 bar) ging das zuvor flüssige CO<sub>2</sub> dabei in den gasförmigen Zustand über und wurde anschließend aus der Proben-Druckkammer vorsichtig abgelassen.

**Tab. 8:** Extraktionsparameter zur Vorbereitung des Probenmaterials

Acetonkonzentration [%]	Extraktionszeit [min]
30	10
50	10
70	10
90	10
95	2x10
100	3x10

### 3.10.2 Aufbereitung ganzer Sojabohnen / Herstellung von Gefrierbruchproben

Für die Untersuchung des nativen Zellaufbaus des Rohstoffs wurden ganze Sojabohnen in flüssigem Stickstoff (-196°C) gefroren und mit einem Hammer in mehrere Bruchstücke zerschlagen. Zur Entwässerung wurden die Bruchstücke analog zu den Entölungsrückständen in wässrigen Acetonlösungen mit aufsteigender Konzentration bei Raumtemperatur suspendiert. Abweichend dazu wurde mit einer Acetonkonzentration von 90 % begonnen, da das Probenmaterial einen Wassergehalt < 10 % besaß. Anschließend wurde das Material analog zu den Entölungsrückständen aufgearbeitet.

Die getrockneten Proben wurden dann mit Hilfe eines doppelseitigen Klebetaps auf einen Aluminiumprobenteller fixiert und in einer Sputteranlage (SCD 030, Balzers Union, Liechtenstein) unter Vakuum mit Gold bedampft.

Die Umwandlung der Signale des Elektronenmikroskops zu digitalisierten Bildern erfolgte mit Hilfe der Software Digital Image Processing Systems 2.3.3.0, Point Electronic GmbH, Halle.



### 3.11 Messung der Partikelgrößenverteilung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Partikelgrößenverteilung von Entölungsrückständen und Öltröpfchen untersucht. Dazu wurde ein Laser Particle Sizer (Analysette 22, Fritsch Laborgerätebau) mit Flüssigdispergiereinheit verwendet.

#### 3.11.1 Messung der Partikelgrößenverteilung der Entölungsrückstände

Zur Messung der Partikelgrößenverteilung der Entölungsrückstände wurde als Messflüssigkeit n-Butanol verwendet, um eine Agglomeration der Partikel zurückzudrängen. Zur Vermessung der Entölungsrückstände war es erforderlich, diese zunächst zu entwässern. Hierzu wurde das feuchte Material analog der in Kap. 3.10.1 beschriebenen Vorgehensweise jeweils 10 min in wässrigen Acetonlösungen mit aufsteigender Konzentration bei Raumtemperatur gewaschen (**Tab. 8**). Die Zugabe der entwässerten Feststoffproben in die Flüssigdispergiereinheit des Laser-Particle-Sizers (LPS) erfolgte mit einer Mikroliterpipette mit aufgeschnittener Pipettenspitze. Die Probe wurde vor ihrer Zugabe in die Flüssigdispergiereinheit des LPS gerührt, da aufgrund des hohen Dichteunterschieds zwischen dem Feststoff und dem Aceton ein schnelles Sedimentieren und damit eine Entmischung des Feststoffs erfolgen würde.

#### 3.11.2 Messung der Partikelgrößenverteilung der Öltröpfchen

Die Proben zur Messung der Öltröpfchengrößenverteilung wurden nach einer selbst entwickelten Methode hergestellt. Dazu wurden jeweils ca. 30 g einer Maische (IPA-Konzentration: 33 %, SL-Verhältnis: 1:3) in 270 g des Puffers nach TZEN et al. [98] suspendiert. Zur Isolierung der Öltröpfchen wurde die Suspension mit einer Becherzentrifuge (Variofuge 3.2RS, Heraeus Sepatech) 10 min bei 2900·g zentrifugiert. Zur Messung der Öltröpfchengrößenverteilung mit Hilfe des Laser Particle Sizers wurde als Messflüssigkeit der Puffer nach TZEN et al. verwendet.

### 3.12 Bestimmung der funktionellen Eigenschaften

Die Charakterisierung der hergestellten Sojaproteinprodukte erfolgte nach ihren funktionellen Eigenschaften Proteinlöslichkeit sowie Wasser- und Fettbindung nach standardisierten Methoden durch die Fa. Cerestar, Belgien.

#### 3.12.1 Bestimmung der Proteinlöslichkeit (NSI)

Die Proteinlöslichkeit wurde in Anlehnung an die AOCS-Standardmethode Ba 11-65 als „Nitrogen Solubility Index“ (NSI) bestimmt [85].

Zur Bestimmung wurden 5 g Probe in einem 400 ml Becherglas mit 200 ml destilliertem Wasser (30°C) suspendiert und unter konstantem Rühren (IKA-Rührer: 120 U/min) für zwei Stunden in einem Wasserbad mit einer Temperatur von 30°C extrahiert. Der angestrebte pH-Wert wurde dabei mit 0,1 N HCl bzw. NaOH eingestellt und über die Extraktionszeit konstant gehalten. Im Anschluss wurde der Extrakt in einen 250 ml Messkolben überführt und mit destilliertem Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt und gemischt. Der Extrakt wurde in 100 ml

Zentrifugengläser bei 4650·g für 10 min zentrifugiert. Der Überstand wurde dann durch einen Filter mit Glasfasereinsatz filtriert. Aus 25 ml des Filtrats wurde abschließend der Stickstoffgehalt bestimmt und die Proteinlöslichkeit anhand der folgenden **Gl. 1** und **2** berechnet.

$$\text{WSN} [\%] = \frac{(P - B) \cdot N \cdot 0,14 \cdot 100}{m_{\text{Pr}}} \quad (\text{Gl. 1})$$

$$\text{NSI} [\%] = \frac{\text{WSN}}{N_{\text{ges}}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 2})$$

WSN	Water Soluble Nitrogen [%]
NSI	Nitrogen Solubility Index [%]
P	Verbrauch an Salzsäure-Maßlösung bei Verwendung der Probe [ml]
B	Verbrauch an Salzsäure-Maßlösung im Blindversuch [ml]
N	Normalität der eingesetzten Salzsäure-Maßlösung
$m_{\text{Pr}}$	Probenmenge zur Extraktion [g]
$N_{\text{ges}}$	Gesamtstickstoffgehalt der Probe [% TS]

### 3.12.2 Bestimmung der Wasserbindekapazität (WBC)

Die Bestimmung der WBC erfolgte in Anlehnung an die AACC-Standardmethode 88-04 [99]. Dazu wurden 4 g der Probe in ein 100 ml-Zentrifugenglas eingewogen und destilliertes Wasser in Schritten von 0,5 ml zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde die Suspension verrührt. Die Zugabe erfolgte so lange bis eine pastenähnliche Konsistenz erreicht wurde. Die Suspension wurde für 30 min stehen gelassen, anschließend bei 4000·g zentrifugiert und der Überstand abschließend dekantiert. Die Berechnung der WBC erfolgte nach **Gl. 3**.

$$\text{WBC} [\text{g/g}] = \frac{\text{Auswaage} - \text{Einwaage}}{\text{Einwaage}} \quad (\text{Gl. 3})$$

### 3.12.3 Bestimmung der Fettbindekapazität (FBC)

4 g der Probe wurden in ein 100 ml Zentrifugenglas eingewogen und Öl (Sonnenblumenöl) in Schritten von 0,5 ml zugegeben. Die Zugabe erfolgte wie auch bei der WBC so lange bis eine pastenähnliche Konsistenz erreicht wurde. Das Gemisch wurde für 30 min stehen gelassen, anschließend bei 4000·g zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Die Berechnung der FBC erfolgte nach **Gl. 4**.

$$\text{FBC} [\text{g/g}] = \frac{\text{Auswaage} - \text{Einwaage}}{\text{Einwaage}} \quad (\text{Gl. 4})$$

### 3.12.4 Bestimmung der Emulgier Eigenschaften

Unter den Emulgier Eigenschaften sind bezogen auf die Anwendung der Proteinprodukte die Emulgierkapazität, die Emulgieraktivität und die Emulsionsstabilität besonders wichtig. Die Eigenschaften wurden in Anlehnung an die nachstehend beschriebenen standardisierten Methoden bestimmt [100].

#### - Emulgierkapazität (EC)

10 g der Probe wurden mit 100 ml 0,3 M NaCl-Lösung verrührt. Die Suspension wurde anschließend für 2 min mit einem Ultraturrax (T 25 mit Dispergiereinheit S25N-25G, Janke & Kunkel) bei 9500 U/min homogenisiert, der gewünschte pH-Wert eingestellt und in einen 200 ml Messkolben überführt. Nach dem Auffüllen des Messkolbens mit der NaCl-Lösung bis zur 200 ml Marke wurden 20 ml der Suspension in ein 1000 ml Becherglas pipettiert und bei 350 U/min mit einem Blattrührer gerührt. Das verwendete Öl (Sonnenblumenöl, Fa. Vandemoortele) wurde mit einem Farbstoff (Sudan Red) versetzt. Mit einer Schlauchpumpe erfolgte anschließend die Ölzugabe mit einem Volumenstrom von 20 ml/min. Die Zugabe erfolgte bis zum Bruch der Emulsion, welcher durch die Streifenbildung des Öls erkennbar wurde. Die Berechnung der Emulgierkapazität erfolgte nach **Gl. 5**.

$$EC [\%] = \frac{\text{Auswaage} - \text{Einwaage}}{\text{Einwaage}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 5})$$

#### - Emugieraktivität (EA)

1,5 g der Probe wurden in ein 150 ml Becherglas (hohe Form) eingewogen und in 30 ml destilliertem Wasser suspendiert. Während der Rührzeit von 10 min wurde die Suspension auf den gewünschten pH-Wert mit 10 %iger NaOH bzw. 10 %iger HCl eingestellt. Nach der Zugabe von 30 ml Öl (Sonnenblumenöl, Fa. Deutsche Thomy GmbH) wurde die Suspension für 1 min mit einem Ultraturrax (IKA-T, Dispergierwerkzeug S25N-25F, Janke & Kunkel) bei ca. 16.000 U/min homogenisiert. Die Emulsion wurde in ein 10 ml Zentrifugenglas gegeben und für 15 min bei 2600·g zentrifugiert. Anschließend wurde das Volumen der einzelnen Phasen bestimmt sowie das Aussehen und die Konsistenz des Serums beurteilt. Die Berechnung der EA erfolgte nach **Gl. 6**.

$$EA [\%] = \frac{V_{\text{Emulsionsphase}}}{V_{\text{gesamt}} - V_{\text{Schaum}}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 6})$$

#### - Emulsionsstabilität (ES)

Es wurde eine Emulsion entsprechend der Bestimmung der EA hergestellt. Vor der Zentrifugation wurde die Emulsion im Wasserbad für 30 min bei 85°C temperiert und anschließend auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Die Berechnung der ES erfolgte analog zu **Gl. 6**.

### 3.12.5 Bestimmung der Verschäumungseigenschaften

Unter den Verschäumungseigenschaften wurden die Schaumbildungskapazität, die Schaumstabilität sowie die Drainage mit den nachstehend beschriebenen Methoden bestimmt [101].

Zur Bestimmung der Schaumbildungskapazität wurden 1 g Probe in 15 g destilliertem Wasser in einem graduierten 250 ml Becherglas (flache Form) suspendiert und der pH-Wert mit 1 N HCl bzw. 1 N NaOH eingestellt. Die Suspension wurde anschließend mit destilliertem Wasser auf 20 g aufgefüllt und für 30 min mit einem Magnetrührer gerührt. Die Probe wurde danach mit einem Rührer (IKA RW20, Janke & Kunkel) bei 1700 U/min für 5 min verschäumt. Im Anschluss wurde das Gesamtvolumen bestimmt und die Schaumbildungskapazität (SK) nach folgender **Gl. 7** berechnet.

$$SK [\%] = \frac{V_{S0}}{V_A} \cdot 100 \quad (Gl. 7)$$

SK	Schaumbildungskapazität [%]
$V_{S0}$	Gesamtvolumen direkt nach dem Aufschlagen [ml]
$V_A$	Volumen der Flüssigkeit vor dem Aufschlagen [ml]

Zur Bestimmung der Schaumstabilität wurden die hergestellten Schäume für 60 min stehen gelassen. Daran anschließend wurde das Gesamtvolumen bestimmt und die Schaumstabilität (ST) nach **Gl. 8** berechnet. Die Drainage wurde durch Übergießen der drainierten Flüssigkeit in einen Messzylinder ermittelt.

$$ST [\%] = \frac{V_{S60}}{V_{S0}} \cdot 100 \quad (Gl. 8)$$

ST	Schaumstabilität [%]
$V_{S60}$	Gesamtvolumen 60 min nach dem Aufschlagen [ml]
$V_{S0}$	Gesamtvolumen direkt nach dem Aufschlagen [ml]

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Unterkapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse dargestellt und im Hinblick auf die Zielsetzung diskutiert.

### 4.1 Ermittlung einer geeigneten Analysenmethode zur Bestimmung des Ölgehalts im Entölungsrückstand

Eine wichtige Voraussetzung zur Gewinnung von qualitativ hochwertigen Proteinprodukten aus Sojamehl ist es, dass zunächst eine möglichst weitreichende Entölung des Rohstoffs vorgenommen wird [1-8]. Dies ergibt sich daraus, dass eine unzureichende Entölung des Rohstoffs zumeist auch zu hohen Ölgehalten in den Proteinprodukten führt und diese sich negativ auf deren sensorische Qualität und Haltbarkeit sowie funktionellen Eigenschaften auswirken können [1-4].

Eine wichtige Zielgröße der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche war daher der erreichbare Entölungsgrad des Entölungsrückstands. Es war zunächst zu prüfen, inwieweit die bestehenden Standardmethoden, die zur Bestimmung des Ölgehalts von konventionell entölte Sojamehlen vorgesehen sind, auch für das nach dem hier angewendeten Verfahren anfallende entölte Sojamehl anwendbar sind.

Mit dieser Zielsetzung wurde ein feinvermahlenes Sojamehl (Mehl 2) unter Anwendung des in Kap. 3.3 beschriebenen Verfahrens mit 35 %-igem Isopropanol (IPA) entölt und weiterverarbeitet. Anschließend wurde die Verteilung der im Mehl enthaltenen Gesamttrockensubstanz sowie des Öls auf die bei der Verarbeitung anfallenden Fraktionen bilanziert. Hierzu mussten die Fraktionen zunächst getrocknet werden. Im Falle des Entölungsrückstands wurde dabei die Vorgehensweise gewählt, wie sie gemäß AOCS-Standard Ac 3-44 [93] zur Vorbereitung von Sojabohnen auf die Bestimmung des Ölgehalts vorgesehen ist. Das Probenmaterial wurde dazu im Trockenschrank bei 130°C auf einen Feuchtegehalt von 3 bis 6 % getrocknet. Im Falle des Öls wurde die Trocknung gemäß AOCS-Standard Ca 2b-38 [93] durch Abdampfen der flüchtigen Substanzen auf einer auf 130°C erwärmten Platte durchgeführt. Der Extrakt wurde nach einem weitestgehenden Abdampfen des Alkohols in einem Vakuum-Rotationsverdampfer gefriergetrocknet. Anschließend wurde der Ölgehalt der Proben gemäß AOCS-Standard Bc 3-49 bestimmt [93].

Der Versuch wurde in Doppelbestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der **Tab. 9** zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass die Wiederfindungsrate für das Öl mit ca. 85 bzw. 88 % zu klein war. Ein Masseverlust an Probenmaterial bei der Aufarbeitung konnte dabei als Ursache ausgeschlossen werden, da die Wiederfindung für die Gesamttrockensubstanz jeweils ca. 100 % betrug. Dies legt den Schluss nahe, dass die Verarbeitung zu einer Veränderung des Probenmaterials geführt hatte, die unter den Entölungsbedingungen der Standardmethode keine vollständige Extraktion des Öls mehr zuließ. Eine mögliche Ursache kann beispielsweise darin bestanden haben, dass es unter der Einwirkung des Alkohols sowie den angehobenen Temperaturen während der Trocknung zur Reaktion des Öls mit anderen Inhaltsstoffen gekommen war, und die dabei gebildeten Reaktionsprodukte eine verminderte Löslichkeit in Petrolether besaßen.

**Tab. 9:** Bilanzierung der Trockensubstanz (TS) und des Öls in den nach der Zentrifugation erhaltenen Fraktionen auf der Grundlage der mit den AOCS-Standardmethoden erzielten analytischen Ergebnisse bezüglich des Feuchte- und Ölgehalts

Fraktion	Ölgehalt [%TS]		Masseverteilung [%] <sup>1)</sup>			
	Versuch A	Versuch B	TS		Öl	
			Versuch A	Versuch B	Versuch A	Versuch B
Rückstand	8,7	11,0	66,5	67,0	22,4	28,6
Extrakt	4,7	4,3	18,8	18,0	3,3	3,0
Öl	-	-	15,2	14,5	58,9	56,2
Summe	-	-	100,5	99,5	84,6	87,8

1) bezogen auf die im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Gesamtmasse an Trockensubstanz (TS) und Öl

Die unzureichende Wiederfindung bedeutet, dass keine hinreichend sichere Grundlage für die Entwicklung der Prozesstechnik gegeben war. Es war daher zu prüfen, inwieweit durch die Anwendung anderer Analysenmethoden eine Verbesserung der Wiederfindungsrate und damit eine verbesserte Verlässlichkeit der analytischen Ergebnisse für weiterreichende Entscheidungen zur Entwicklung der Prozesstechnik erreicht werden konnten. In diesem Zusammenhang fiel die Wahl auf zwei Analysenmethoden: die Methode nach Weibull-Stoldt und die Methode nach Folch. Die erstgenannte sieht anders als die AOCS-Standardmethode vor der Extraktion des Probenmaterials mit Petrolether einen Säureaufschluss desselben vor, so dass im Gegensatz zur Standardmethode nicht allein das sog. freie Fett bzw. Öl, sondern auch der gebundene Anteil miterfasst wird. Damit ist insbesondere der Anteil gemeint, der fest an andere Stoffe wie z.B. Proteine oder Kohlenhydrate gebunden bzw. von diesen umhüllt ist. Die zweitgenannte Methode erfasst durch die Verwendung eines im Vergleich zum Petrolether polareren Lösungsmittels (Chloroform-Methanol 2:1 v/v) neben den apolaren auch die polaren Lipide.

**Tab. 10:** Bilanzierung des Öls in den nach der Zentrifugation erhaltenen Fraktionen in Abhängigkeit von der angewendeten Analysenmethode zur Bestimmung des Ölgehalts

Fraktion	Masseverteilung Öl [%] <sup>1)</sup>		
	AOCS-Standard <sup>2)</sup>	Weibull-Stoldt <sup>3)</sup>	Folch <sup>4)</sup>
Rückstand	25,5	32,6	28,9
Extrakt	2,3	4,9	3,6
Öl	59,9	54,6	54,2
Summe	87,7	92,1	86,7

1) bezogen auf die im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Gesamtmasse an Öl

2) Extraktion mit Petrolether

3) Extraktion mit Petrolether nach Säureaufschluss

4) Extraktion mit Chloroform-Methanol (2:1 v/v), Waschen mit Wasser, Eindampfen der Chloroformphase

In der **Tab. 10** sind die Wiederfindungsraten für die genannten Methoden einander gegenübergestellt. Es ist zu sehen, dass im Falle der Verwendung der Methode von Folch eine Wiederfindungsrate erzielt wurde, die in etwa derjenigen entsprach, die unter Verwendung der Standardmethode erhalten worden war. Im Falle der Verwendung der Methode von Weibull-Stoldt wurde dagegen gegenüber der Standardmethode eine leichte Steigerung der Wiederfindungsrate auf 92 % festgestellt. Trotz dieser Steigerung wurde jedoch auch unter Verwendung dieser Methode noch kein zufriedenstellendes Ergebnis erhalten.

In einer folgenden Versuchsreihe wurde daher versucht, die Wiederfindungsrate über einen anderen Lösungsansatz zu steigern. Dieser basierte auf der Annahme, dass die Trocknung des Entölungsrückstands bei 130°C, wie sie zur Vorbereitung des Probenmaterials gemäß AOCS-Standard Ac 3-44 [93] vorgesehen ist, im Falle des wässrig-alkoholisch entölten Entölungsrückstands ggf. die Bindung des Öls an andere Inhaltsstoffe begünstigte. Der Lösungsansatz sah daher vor, die Trocknung des Entölungsrückstands in geeigneter Weise zu verändern, sodass das beschriebene Problem nicht mehr auftreten würde.

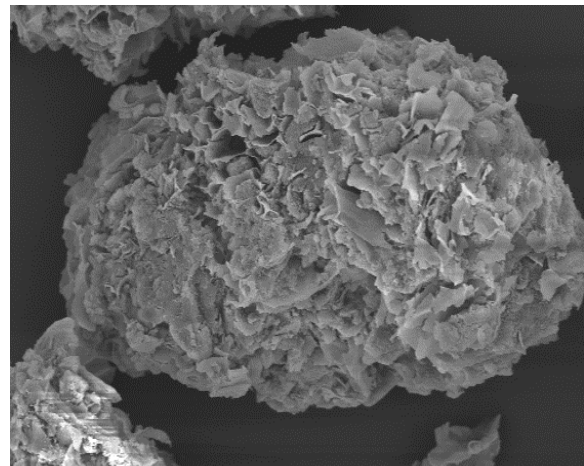
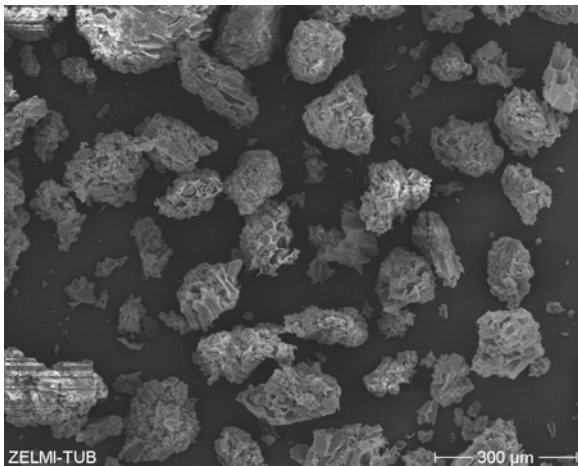
Hierzu wurde ein Entölungsrückstand, der nach der Entölung mit 35 %-igem IPA erhalten worden war, auf drei unterschiedliche Weisen getrocknet und anschließend mit der Standardmethode sowie der Methode nach Folch der Lipidgehalt bestimmt. Nach der ersten Vorgehensweise wurde der Entölungsrückstand entsprechend der Standardmethode Ac 3-44 [93] bei 130°C im Trockenschrank getrocknet. Die zweite Vorgehensweise sah eine Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank vor. Nach der dritten Vorgehensweise wurde der feuchte Entölungsrückstand mit einer seiner feuchten Masse entsprechenden Masse an destilliertem Wasser suspendiert und anschließend gefriergetrocknet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der **Tab. 11** gegenübergestellt. Dieser ist zu entnehmen, dass die Trocknung bei 40°C hinsichtlich des Analysenergebnisses im Vergleich zur Trocknung bei 130°C keine signifikanten Unterschiede ergab. Dagegen wurden in den gefriergetrockneten Rückständen im Vergleich zu den anderen ein um ca. 3 % höherer Ölgehalt ermittelt. Dieses Ergebnis traf sowohl unter Verwendung der AOCS-Standardmethode als auch der Methode nach Folch zu.

**Tab. 11:** Einfluss der Trocknungsmethode und der Analysenmethode auf den im Entölungsrückstand ermittelten Ölgehalt

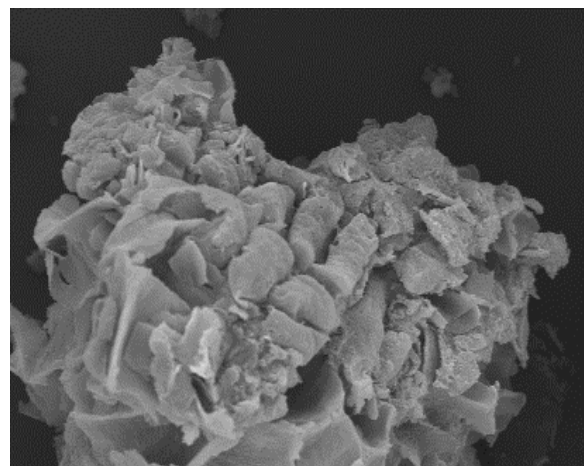
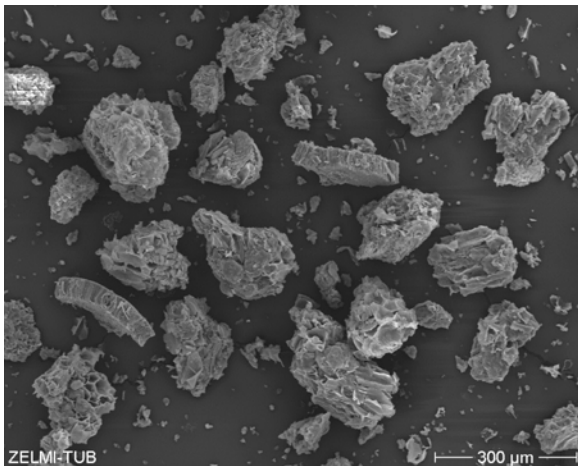
Trocknungsmethode	Ölgehalt [% TS]	
	AOCS-Standard <sup>1)</sup>	Folch <sup>2)</sup>
Trockenschrank (105°C)	12,2	-
Vakuumtrockenschrank (40°C)	12,6	12,2
Gefrier Trocknungsanlage	15,2	15,7

1) Extraktion mit Petrolether

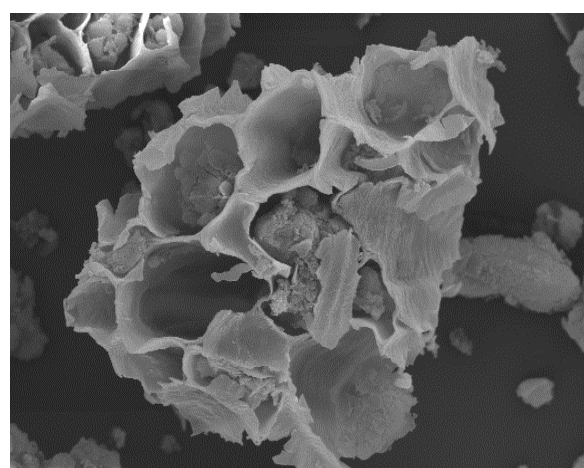
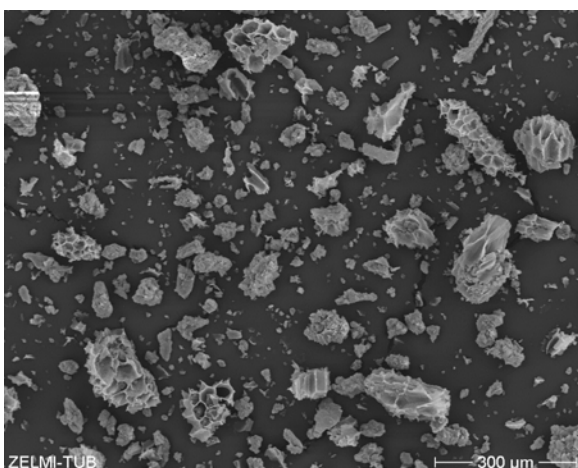
2) Extraktion mit Chloroform-Methanol (2:1 v/v) waschen mit Wasser, Eindampfen der Chloroformphase



Vakuumtrocknung (50°C)



Umlufttrocknung (105°C)



Gefriertrocknung

**Abb. 14:** *Einfluss der Trocknungstechnik auf das Erscheinungsbild des Entölungsrückstands unter dem Rasterelektronenmikroskop*



Im Rahmen elektronenmikroskopischer Untersuchungen wurde eine Erklärung für den festgestellten Effekt gefunden. In der **Abb. 14** sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM-Aufnahmen) von Proben gegenübergestellt, die mittels der oben genannten Trocknungsmethoden getrocknet worden waren.

Es ist zu erkennen, dass sich das Erscheinungsbild des gefriergetrockneten Entölungsrückstands deutlich von denen des umluft- bzw. vakuumgetrockneten unterschied. So wiesen die dargestellten Partikel der gefriergetrockneten Probe überwiegend eine offene Struktur auf, die sich dadurch auszeichnet, dass geöffnete und weitestgehend entleerte Zellen zu erkennen sind (offene Struktur). Die abgebildeten Partikel der beiden anderen Proben lassen im Vergleich dazu nur wenig geöffnete Zellen erkennen, da ihre Oberfläche von einer amorphen Schicht überzogen war (geschlossene Struktur). Darüber hinaus war die Partikelgröße dieser Proben gegenüber der gefriergetrockneten Probe durch die Bildung von Agglomeraten deutlich erhöht. Es kann davon ausgegangen werden, dass die festgestellten Unterschiede darin begründet liegen, dass durch Umluft- bzw. Vakuumtrocknung im Gegensatz zur Gefriertrocknung das Protein stärker denaturiert wurde. Im Hinblick auf die Bestimmung des Ölgehalts wirkte sich die durch die Denaturierung des Proteins eingetretene Veränderung der Partikeloberfläche dahingehend aus, dass der Übergang des Öls aus dem Probenmaterial in das Extraktionsmittel behindert wurde.

In einem nächsten Schritt wurde geprüft, inwieweit sich die Gefriertrocknung des Probenmaterials auf die Wiederfindungsrate des Öls auswirkte. In der **Tab. 12** ist für drei unterschiedliche Versuchsansätze (Versuch A,B,C) die Verteilung des im verarbeiteten Mehl enthaltenen Öls auf die im Prozess anfallenden Produktfraktionen bilanziert. Aus der Tabelle geht hervor, dass die Wiederfindungsrate für das Öl zwischen 98,9 und 99,8 % betrug. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Gefriertrocknungsmethode zur Vorbereitung des Probenmaterials auf die Ölbestimmung eine geeignete Methode ist und auf diese Weise verlässliche Analysenergebnisse erhalten werden können. In den nachfolgenden Versuchsreihen wurde daher dieser Vorgehensweise gegenüber der Trocknung im Trockenschrank der Vorzug gegeben.

**Tab. 12:** *Bilanzierung des Öls unter Verwendung der Gefriertrocknungsmethode zur Trocknung des Probenmaterials und anschließender Bestimmung des Ölgehalts nach dessen Extraktion mit Petrolether*

Fraktion	Masseverteilung [%] <sup>1)</sup>					
	Versuch A		Versuch B		Versuch C	
	TS	Öl	TS	Öl	TS	Öl
Rückstand	66,5	36,7	67,0	40,6	69,5	40,6
Extrakt	18,8	3,3	18,0	3,0	18,2	3,0
Öl	15,2	58,9	14,5	56,2	14,4	55,8
Summe	100,5	98,9	99,5	99,8	102,1	99,4

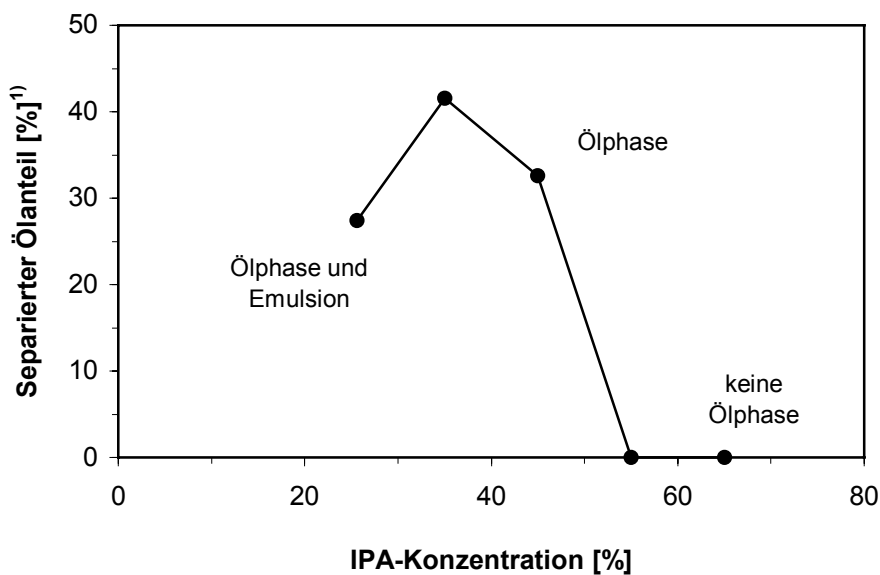
1) bezogen auf die im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Gesamtmasse an Trockensubstanz (TS) und Öl

## 4.2 Ermittlung des Einflusses von Verfahrensparametern auf die Entölung

Mit den im folgenden Kapitel dargestellten Untersuchungen wurde der Einfluss der wesentlichen Verfahrensparameter auf die Entölung des Sojamehls untersucht. Dabei ging es zunächst darum die für die Entölung optimale Isopropanolkonzentration (IPA-Konzentration) zu bestimmen.

### 4.2.1 Einfluss der Isopropanolkonzentration

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss der IPA-Konzentration (Gew.-%) auf die Entölung des Sojamehls untersucht. Ziel war es dabei, einen ersten Anhaltspunkt über den für die Entölung optimalen Konzentrationsbereich zu bekommen, um die nachfolgenden Versuche bei einer für die Entölung geeigneten IPA-Konzentration durchführen zu können. Die Versuche wurden mit dem in der Schlagkreuzmühle hergestellten, groben Sojamehl (Mehl 1) durchgeführt.

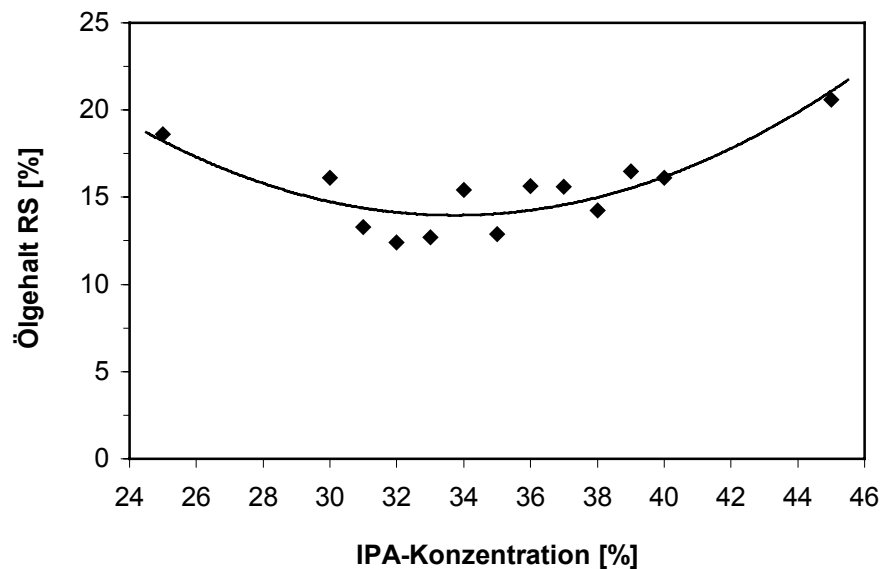


1) bezogen auf die im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Gesamtmasse an Öl

**Abb. 15:** Einfluss der IPA-Konzentration auf den separierten Ölanteil

In den Versuchen wurde festgestellt, dass im IPA-Konzentrationsbereich zwischen 25 und 45 % eine klare Ölphase separiert werden konnte (**Abb. 15**). Bei dem Versuch mit einer Konzentration von 25 % IPA wurde zwischen der Ölphase und der wässrigen Phase zudem eine Emulsionsschicht erhalten. Im Konzentrationsbereich ab einer Konzentration von 55 % IPA war die Dichte des wässrigen IPA aufgrund des hohen Isopropanolanteils (Dichte IPA = 0,785 kg/m<sup>3</sup>) auf einen Wert abgesenkt, der unterhalb desjenigen des Sojaöls lag. Das Sojaöl bildete folglich nach der Zentrifugation eine Zwischenphase zwischen dem Entölungsrückstand und dem Extrakt. In der Abbildung ist außerdem zu sehen, dass die größte Ölmenge bei einer IPA-Konzentration von 35 % separiert wurde.

Ziel weiterer Untersuchungen war es, die für die Entölung optimale IPA-Konzentration durch engeres Setzen der Versuchspunkte genauer als dies bisher erfolgt war festzulegen und den Einfluss der IPA-Konzentration auf die Verteilung der Inhaltsstoffe auf die im Prozess anfallenden Produkte näher zu untersuchen. Dazu wurde das Sojamehl 2 mit wässrigem IPA in Konzentrationen zwischen 25 und 45 % verarbeitet.



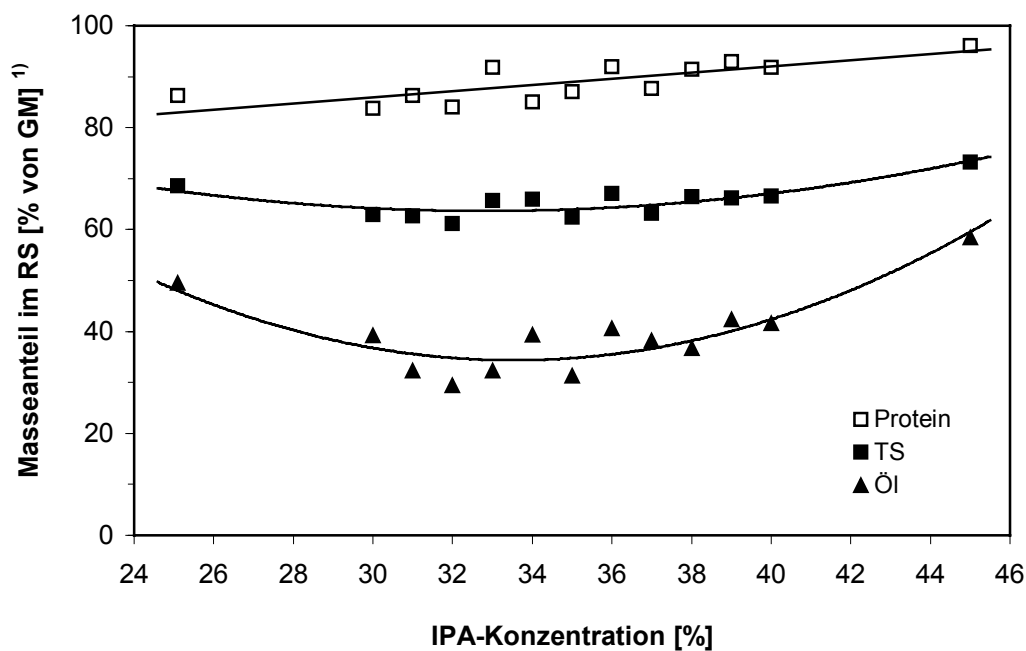
**Abb. 16:** Einfluss der IPA-Konzentration auf den Ölgehalt im Entölungsrückstand (RS)

In der **Abb. 16** ist der Einfluss der IPA-Konzentration auf den Ölgehalt des Entölungsrückstands dargestellt. Aus dieser geht hervor, dass die höchste Entölung bei IPA-Konzentrationen zwischen 31 und 38 % erreicht wurde. Dies entsprach bei einer IPA-Konzentration von 34 % unter den gewählten Versuchsbedingungen jedoch nur einer Ölausbeute von 60 % bezogen auf die im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Gesamtmasse an Öl.

Im Hinblick auf die Weiterverarbeitung der Zwischenprodukte des Verfahrens zu Proteinprodukten war es von entscheidender Bedeutung, in welchem Verhältnis sich das im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Protein unter den Versuchsbedingungen auf den Entölungsrückstand sowie den Extrakt verteilte, da hiervon die nachfolgenden Verfahrensschritte zur Gewinnung des Proteins entscheidend mitbestimmt werden. Aus diesem Grunde wurden die in der vorangehenden Versuchsreihe erhaltenen Entölungsrückstände bzgl. ihres Proteingehalts analysiert und der Anteil des im verarbeiteten Sojamehl enthaltenen Proteins berechnet, der unter den Versuchsbedingungen im Entölungsrückstand verblieben war. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der **Abb. 17** dargestellt.

Es ist zu sehen, dass im Bereich einer IPA-Konzentration von 25 bis 45 % der im Entölungsrückstand verbliebene Masseanteil an Protein mit zunehmender IPA-Konzentration in Form einer linearen Funktion von 86 auf 96 % angestiegen war. Das bedeutet, dass der Anteil des im wässrigen IPA gelösten Proteins mit steigender Alkoholkonzentration abgenommen hatte. Im Bereich der für die Entölung optimalen IPA-Konzentration betrug der Wert ca. 90 %.

Der im Entölungsrückstand verbleibende Masseanteil an Gesamttrockensubstanz und Öl folgte dahingegen, anders als der Masseanteil des Proteins, in Abhängigkeit von der IPA-Konzentration einer quadratischen Funktion (**Abb. 17**). Das Minimum lag dabei erwartungsgemäß jeweils in dem Bereich, der sich im Hinblick auf die Entölung des Sojamehls als optimal erwiesen hatte. Der im Entölungsrückstand verbliebene Masseanteil an Trockensubstanz und Öl betrug hier 65 bzw. 35 %. Da gleichzeitig ca. 15 % der Trockensubstanz und 60 % des Gesamtöls als Ölphase gewonnen wurden, ergab sich somit, dass bei der Verarbeitung des Sojamehls durchschnittlich ca. 20 % der Trockensubstanz und 5 % des Öls in den Extrakt übergegangen waren.



1) bezogen auf die im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Gesamtmasse an Protein, Trockensubstanz (TS) und Öl

**Abb. 17:** Einfluss der IPA-Konzentration auf den im Entölungsrückstand (RS) verbleibenden Masseanteil an Protein, Trockensubstanz (TS) und Öl von der jeweiligen Gesamtmasse (GM)

Aus dem oben geschilderten Zusammenhang zwischen der IPA-Konzentration und dem im Entölungsrückstand verbleibenden Masseanteil an Trockensubstanz und Protein ergab sich, dass sich im Bereich einer IPA-Konzentration zwischen 35 und 45 % für den Proteingehalt des Entölungsrückstands ein Maximum einstellte. Dieses lag bei ca. 53 %. Somit war der Entölungsrückstand bezüglich des Proteingehalts mit entölten Sojamehlen vergleichbar, welche mit dem konventionellen Verfahren hergestellt werden [4]. An dieser Stelle sei jedoch darauf hingewiesen, dass sich bei einer weiterreichenden Entölung, wie sie für das zu entwickelnde Verfahren angestrebt werden musste, eine entsprechende Anhebung des Proteingehalts einstellte.

Nachdem mit den geschilderten Versuchen der für die Entölung von Sojamehlen geeignete Bereich der IPA-Konzentration festgelegt werden konnte, wurde in weiterführenden Versuchen der Einfluss weiterer Versuchsparameter auf die Entölung untersucht. Ziel der Versuche war es dabei zu klären, von welchen Parametern der Haupteinfluss auf die Entölung ausgeht. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen wurde dabei auf den Einfluss des

Vermahlungsgrads des Sojamehls, der Temperatur, des pH-Werts und des Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnisses (SL-Verhältnis) bei den Versuchen gerichtet.

#### 4.2.2 Einfluss des Feinheitsgrads des Sojamehls und der Rührzeit

In dieser Versuchsreihe wurde geprüft, inwieweit der Feinheitsgrad des Mehls einen Einfluss auf dessen Entölung hat. Dabei wurde festgestellt, dass unter Verwendung des feineren Mehls (Mehl 2) der Restölgehalt im Entölungsrückstand deutlich kleiner war als der unter Verwendung des gröberen (Mehl 1) erreichte (**Tab. 13**). Entsprechend war der mit dem feineren Sojamehl separierte Ölanteil um ca. 15 % größer als der mit dem gröberen erzielte.

Der Einfluss der Partikelgröße des Mehls auf den erzielbaren Restölgehalt ist auch aus der konventionellen Ölextraktion aus Sojaflocken mit Hexan bekannt (vgl. Abb. 6). Die Partikelgröße kommt dabei in der Flockendicke zum Ausdruck. Die Dicke der vollfetten Sojaflocken wirkt sich dabei dahingehend aus, dass die Extraktionszeit für das Erreichen eines Ölgehalts im Extraktionsrückstand von  $< 1\%$  bei kleinerer Flockendicke deutlich kürzer ist als bei größerer [4]. Diese positive Wirkung einer kleinen Partikelgröße des eingesetzten Mehls auf die erzielbare Ölausbeute konnte auch bei der wässrigen Ölverdrängung aufgezeigt werden [33,34].

Wie in der Tabelle zu sehen ist, konnte durch die Erhöhung der Rührzeit um das Vierfache der mit dem groben Sojamehl erzielte Entölungsgrad nicht verbessert werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden für die nachfolgenden Versuche ausschließlich fein vermahlene Sojamehle verwendet und eine Rührzeit von 15 min gewählt.

**Tab. 13:** Einfluss des Feinheitsgrads des Sojamehls und der Rührzeit auf den Öl- und Proteingehalt im Entölungsrückstand (RS) sowie den separierten Ölanteil (SÖ)

Mehl	Rührzeit [min]	Ölgehalt RS [%TS]	Proteingehalt RS [%TS]	SÖ [%TS] <sup>1)</sup>
1	15	$18,6 \pm 0,4$	$52,0 \pm 1,4$	$41,5 \pm 3,0$
1	60	18,8	49,9	37,5
2	15	$14,6 \pm 1,5$	$51,4 \pm 2,7$	$57,3 \pm 2,4$

1) bezogen auf die im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Gesamtmasse an Öl

### 4.2.3 Einfluss der Temperatur

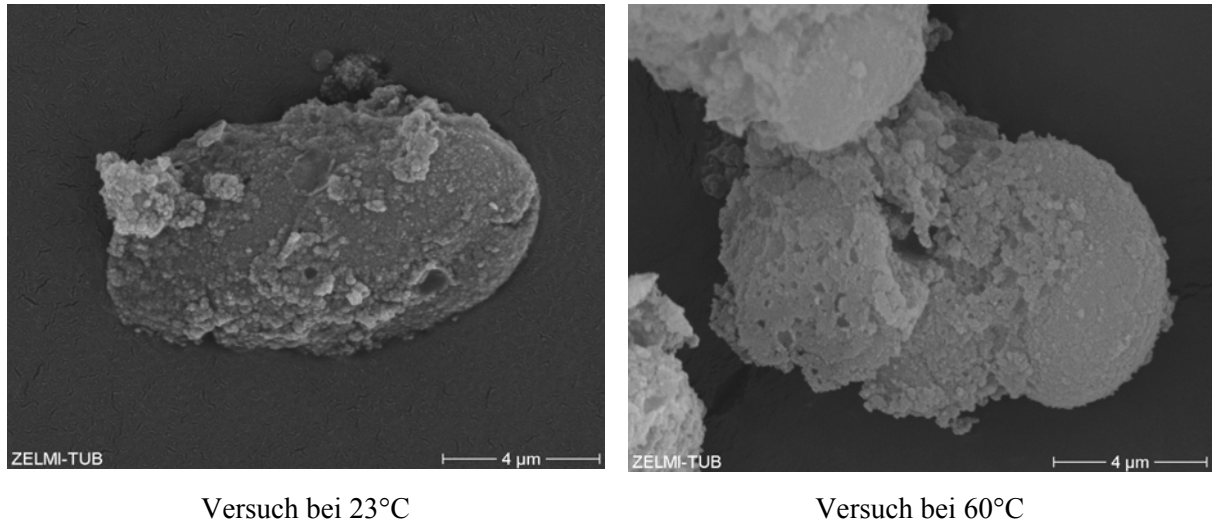
Um den Einfluss der Temperatur auf die Entölung des Sojamehls aufzuzeigen, wurden Entölungsversuche mit einer Temperatur von 60°C durchgeführt. Diese Temperatur entsprach derjenigen, die bei der konventionellen Gewinnung von Sojaproteinisolaten aus entfetteten Sojamehlen im Hinblick auf die Erhaltung der nativen Eigenschaften des Proteins als Obergrenze angesehen wird [57]. Deshalb wurde von einer Erhöhung der Temperatur über diesen Wert hinaus abgesehen. In der **Tab. 14** sind die bei 60°C erhaltenen Ergebnisse denjenigen gegenübergestellt, die bei Raumtemperatur (23°C) erhalten worden waren. Es ist zu sehen, dass die Erhöhung der Temperatur zu keiner Steigerung der Entölung führte. Es wurde sogar entgegen den Erwartungen eine Absenkung gegenüber der Entölung bei Raumtemperatur festgestellt. Rosenthal et al. konnten bei den Untersuchungen zur simultanen wässrigen Extraktion von Öl und Protein den gleichen Zusammenhang zwischen der Extraktionstemperatur und der erzielbaren Öl- und Proteinausbeute aufzeigen [34]. Sie zeigten, dass sowohl die Öl- als auch die Proteinausbeute bei Extraktionstemperaturen von 60°C und 70°C gegenüber einer Extraktionstemperatur von 30°C stark abnahm [34]. Sie führten die Abnahme der Ölausbeute auf die thermische Denaturierung des Proteins zurück, welche die Extrahierbarkeit des Öls erschwerte [34].

**Tab. 14:** Einfluss der Versuchstemperatur auf die Inhaltsstoffzusammensetzung und den NSI des Entölungsrückstands (RS) sowie den separierten Ölanteil (SÖ)

Temperatur [°C]	Inhaltsstoffgehalt RS [%TS]		SÖ [%] <sup>1)</sup>	NSI RS [%]
	Öl	Protein		
23	14,6	51,4	57,3	45,1
60	18,7	49,6	45,0	6,3

1) bezogen auf die im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Gesamtmasse an Öl

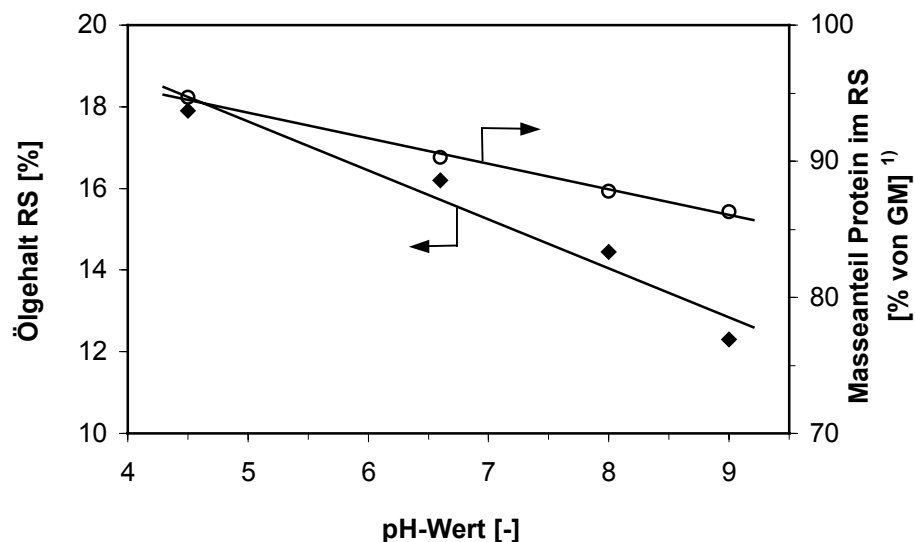
Die partielle Denaturierung des Proteins kann aus der Verminderung der Proteinlöslichkeit (NSI) gegenüber dem Versuch bei Raumtemperatur abgeleitet werden (**Tab. 14**). Der Unterschied betrug dabei nahezu 40 %. Diese Denaturierung könnte deshalb von Bedeutung sein, weil die Sphaerosomen, in welchen das Öl der Sojabohne abgelagert ist, von einem Proteinnetzwerk umschlossen sind [48]. Die Denaturierung dieses Proteinanteils führte wahrscheinlich zu einer Verfestigung des Netzwerks, sodass damit der Freisetzung des Öls aus dieser Matrix entgegengewirkt wurde. Die zu diesen Versuchen angefertigten REM-Aufnahmen scheinen aufzuzeigen, dass die Proteinkörper der bei 60°C hergestellten Probe stärker von einer spongiösen Schicht überzogen waren, in welcher die Sphaerosomen eingelagert sind, als die bei Raumtemperatur erhaltenen (**Abb. 18**).



**Abb. 18:** Einfluss der Versuchstemperatur bei der Entölung auf das Erscheinungsbild der Proteinkörper unter dem Rasterelektronenmikroskop

#### 4.2.4 Einfluss des pH-Werts

Im Zusammenhang mit der Untersuchung des Einflusses der Versuchstemperatur auf die Entölung war ein Zusammenhang zwischen der Löslichkeit des Proteins und dem Entölungsgrad festgestellt worden. Es ist bekannt, dass die Löslichkeit von Proteinen wesentlich vom pH-Wert des Mediums abhängt [1,4]. Daher war das Ziel einer weiteren Versuchsreihe, zu prüfen, inwieweit durch die Regulierung des pH-Werts Einfluss auf den Entölungsgrad genommen werden könnte.



1) bezogen auf die im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Gesamtmasse an Protein

**Abb. 19:** Einfluss des pH-Werts auf den Ölgehalt im Entölungsrückstand (RS) und den verbleibenden Masseanteil Protein im RS von der Gesamtmasse (GM) an Protein

In der **Abb. 19** ist zu sehen, dass der Ölgehalt im Entölungsrückstand mit zunehmendem pH-Wert deutlich abnahm. Bei einer Anhebung des pH-Werts von 4,5 auf 9 fiel er von 18 auf 12 %. Damit übte der pH-Wert eine negative, lineare Wirkung auf den Ölgehalt im Entölungsrückstand aus. Ein ähnlicher Zusammenhang ist bereits von Rosenthal bei der wässrigen Ölverdrängung aus Sojamehlen festgestellt worden [34].

Darüber hinaus wurde mit steigendem pH-Wert zunehmend Protein im Extrakt gelöst. Folglich ging der im Entölungsrückstand verbleibende Masseanteil an Protein zurück (**Abb. 19**). Im Hinblick auf die Erzielung einer hohen Proteinausbeute ist dies nachteilig, da zusätzliche verfahrenstechnische Maßnahmen zu ergreifen wären, um den gelösten Proteinanteil als Produkt zurückzugewinnen.

#### 4.2.5 Einfluss des SL-Verhältnisses

Es wurde angenommen, dass das Verhältnis der Massen von Sojamehl und wässrigem IPA beim Anmaischen ebenfalls einen Einfluss auf die Entölung des Sojamehls ausüben würde. Hierbei war jedoch zu berücksichtigen, dass es sich bei der Entölung mit wässrigem IPA nicht um eine Ölextraktion handelt, sondern um ein Verfahren, bei dem das Öl aus der Zellmatrix verdrängt wird. Folglich konnte nicht davon ausgegangen werden, dass die für Extraktionsprozesse bekannten Verteilungsgesetze für diese Art der Entölung Gültigkeit besitzen würden [85]. Letzteres wurde in einer Versuchsreihe bestätigt, in der das Verhältnis zwischen dem Sojamehl und dem wässrigen IPA (SL-Verhältnis) im Bereich zwischen 1:2 und 1:4 variiert wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der **Tab. 15** zusammengefasst.

Aus dieser kann entnommen werden, dass die Erhöhung des Masseanteils des wässrigen IPA anders als dies bei Extraktionsprozessen zu erwarten wäre, zu keiner Erhöhung des Entölungsgrades führte. Es war sogar ein gegenteiliger Effekt festzustellen. Das Versuchsergebnis kann damit erklärt werden, dass die mit der Verminderung des Flüssigkeitsanteils verbundene Erhöhung der Viskosität der Maische zu einer Erhöhung der Scherbeanspruchung des Entölungsgutes im Rührbehälter führte und damit der Austritt des Öls aus dem Entölungsgut begünstigt wurde.

**Tab. 15:** *Einfluss des SL-Verhältnisses auf die Inhaltsstoffzusammensetzung des Entölungsrückstands (RS) und auf den separierten Ölanteil (SÖ)*

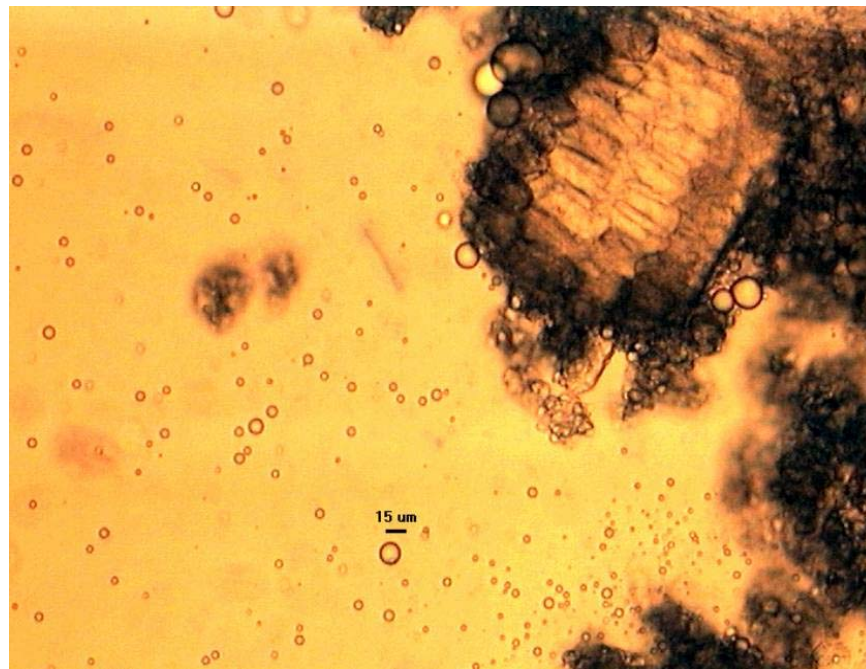
SL-Verhältnis	Inhaltsstoffgehalt RS [%TS]			SÖ [%] <sup>2)</sup>
	VA <sup>1)</sup>	Öl	Protein	
1:2	60,6	11,6	53,6	60,5
1:3	59,5	14,6	51,4	57,3
1:4	58,1	18,2	53,0	51,3

1) verdampfbarer Masseanteil im feuchten Entölungsrückstand

2) bezogen auf die im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Gesamtmasse an Öl



Mikroskopische Untersuchungen von in 35 %-igem IPA suspendiertem Sojamehl ergaben, dass in der Nähe der Feststoffpartikel bevorzugt große Öltröpfchen zu finden waren (**Abb. 20**). Daraus wurde abgeleitet, dass der positive Effekt eines großen SL-Verhältnisses und damit einer hohen Feststoffkonzentration darin besteht, dass die Öltröpfchen während des Rührens aufgrund des bei hoher Feststoffkonzentration geringeren Zwischenraums zwischen den Feststoffpartikeln stärker mechanisch beansprucht werden. Hierdurch wurden die Öltröpfchen verstärkt freigesetzt und koaleszierten leichter als bei größerem Abstand untereinander, sodass damit deren Separierbarkeit gemäß dem Stokes'schen Gesetz erhöht wurde [85].



**Abb. 20:** *Mikroskopische Aufnahme von in 35%-igem IPA suspendiertem Sojamehl*

#### 4.2.6 Einfluss des Resuspendierungsverfahrens

In den vorangehenden Untersuchungen wurde zumeist eine zweistufige Separierung des Öls vorgenommen, d.h. der Entölungsrückstand wurde nach der Zentrifugation und der Abscheidung des Öls im Extrakt resuspendiert und anschließend zur Separierung weiteren Öls erneut zentrifugiert (vgl. Kap. 3.3). In einer weiteren Versuchsreihe wurde, abweichend zu dieser Vorgehensweise, zur Resuspendierung des Entölungsrückstands frisches wässriges IPA anstelle von rezirkuliertem verwendet. Hierbei wurde die in der ersten Stufe abgetrennte Masse an Extrakt durch frisches 35 %-iges IPA ersetzt. In der **Tab. 16** sind die Ergebnisse zusammengefasst, die dabei im Vergleich zur bisherigen Vorgehensweise erhalten wurden.

Es ist zu sehen, dass durch die Verwendung von frischem wässrigem IPA gegenüber der von gebrauchtem die Entölung des Sojamehls abnahm. Der mit gebrauchtem IPA resuspendierte Entölungsrückstand wies einen um 2,5 % niedrigeren Ölgehalt auf als der nach der Resuspendierung mit frischem IPA gewonnene Rückstand. Aus dem Zusammenhang, dass sich ein niedrigerer separierter Ölgehalt unter Verwendung des frischen IPA trotz einer gleichen IPA-

Konzentration im Ansatz ergab, kann abgeleitet werden, dass neben des IPA auch rohstoff-eigene Inhaltsstoffe, die in den Extrakt übergehen, für die Freisetzung des Öls von Bedeutung sind. Im Hinblick auf die Verfahrenskonzeption ist der Zusammenhang, dass sich hohe Feststoffkonzentrationen und eine Rezirkulation des Extrakts positiv auf die Entölung auswirken, positiv zu bewerten, da damit ein Weg aufgezeigt werden kann, den Verbrauch an IPA zu minimieren.

**Tab. 16:** Einfluss von gebrauchtem (g) und frischem (f) wässrigen IPA auf die Inhaltsstoffzusammensetzung und den verbleibenden Masseanteil an Trockensubstanz (TS) und Protein des Entölungsrückstands (RS) sowie den separierten Ölanteil (SÖ)

IPA	Inhaltsstoffgehalt RS [%TS]			SÖ [%] <sup>2)</sup>	Masseanteil RS [%] <sup>2)</sup>	
	VA <sup>1)</sup>	Öl	Protein		Protein	TS
g	60,0	13,8	52,6	54,9	89,5	65,3
f	62,3	16,3	55,9	51,9	87,3	59,8









1) verdampfbarer Masseanteil im feuchten Entölungsrückstand

2) bezogen auf die im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Gesamtmasse an Öl, Protein und Trockensubstanz (TS)

### 4.3 Untersuchungen zur Eignung unterschiedlicher Alkohole für die Entölung

In den bisher geschilderten Untersuchungen war als alkoholische Komponente des wässrigen Alkohols ausschließlich IPA eingesetzt worden. Ziel der nachfolgend zu beschreibenden Versuche war es daher zu untersuchen, inwieweit auch andere Alkohole auf der Grundlage des angewendeten Verfahrens zur Entölung von Sojamehl geeignet sind. Zunächst wurde in Vorversuchen ein Screening durchgeführt. Hierzu wurden die in Kap. 3.3 beschriebenen Versuchsbedingungen zur Begrenzung des experimentellen Aufwands vereinfacht. Die wesentliche Vereinfachung bestand darin, dass der Versuchsansatz verkleinert und auf eine Resuspendierung des Entölungsrückstands nach der ersten Ölseparierung verzichtet wurde. Es wurden alle einwertigen Alkohole (Alkanole) von Methanol bis Butanol in unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. In der **Tab. 17** sind die Ölgehalte der Entölungsrückstände gegenübergestellt, die in Abhängigkeit vom verwendeten Alkohol sowie dessen Konzentration erhalten wurden. Die Konzentrationsbereiche, in denen sich dabei eine Ölphase separieren ließ, sind grau unterlegt. Darüber hinaus ist durch unterstrichene Zahlenwerte auch jeweils der Konzentrationsbereich kenntlich gemacht, in dem infolge der unzureichenden Mischbarkeit zwischen dem jeweiligen Alkohol und Wasser eine Entmischung der beiden Komponenten erfolgte.



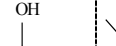

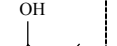
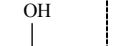

**Tab. 17:** Einfluss des verwendeten Alkohols und dessen Konzentration auf den Ölgehalt im Entölungsrückstand (RS)

Konz. Alkohol [% w/w]	Ölgehalt RS [%TS]							
	Meth. 	Eth. 	1-Prop. 	2-Prop. 	1-But. 	2-But.1 	tert-But. 	iso-But. 
5					30,8			30,8
10					<u>19,6</u>	27,8		<u>14,5</u>
15					<u>14,2</u>	10,5	23,1	<u>15,3</u>
20	30,1	28,0	19,8	28,2	<u>21,4</u>	<u>10,2</u>	12,1	<u>23,9</u>
25			18,1	25,6	<u>22,6</u>	<u>11,4</u>	12,8	<u>21,3</u>
30	31,4	29,8	15,7	17,4	<u>22,5</u>	<u>12,7</u>	16,6	<u>25,0</u>
35			15,6	21,5	<u>22,9</u>	<u>12,1</u>	19,7	
40	30,3	30,7	24,3	22,7		<u>10,2</u>	25,1	<u>24,0</u>
50	29,2					<u>13,5</u>		

Es ist zu sehen, dass sich in Abhängigkeit vom verwendeten Alkohol sehr unterschiedliche Restölgehalte einstellten. Während mittels Methanol und Ethanol keine Entölung erreicht werden konnte, trat unter Verwendung der anderen Alkohole z.T. ein sehr hoher Entölungsgrad ein. Der hinsichtlich der Entölung optimale Konzentrationsbereich für die Alkohole war dabei in Abhängigkeit vom verwendeten Alkohol sehr unterschiedlich. Tendenziell war dabei mit zunehmender Kettenlänge des Alkoholmoleküls eine Verschiebung des Optimums in Richtung niedrigerer Alkoholkonzentrationen festzustellen. Darüber hinaus wurden unter Verwendung der Butanol-Isomere höhere Entölungsgrade als unter Verwendung der Propanol-Isomere erzielt.

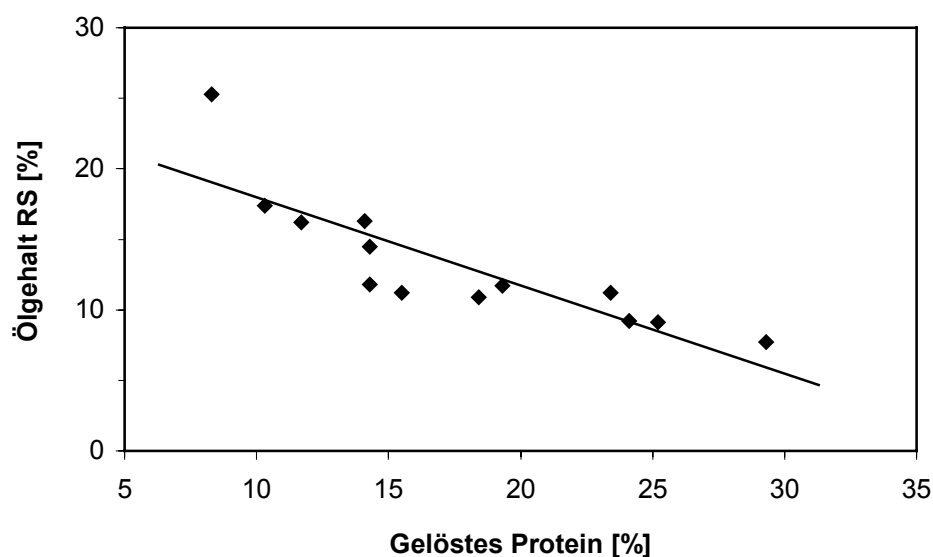
Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden analog der in Kap. 3.3 beschriebenen Vorgehensweise Versuche mit größeren Ansätzen und einer zweistufigen Separierung des Öls durchgeführt. Dabei wurden jeweils ein bis zwei Alkoholkonzentrationen eingestellt, die sich im Hinblick auf die Entölung als besonders geeignet erwiesen hatten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind der **Tab. 18** zu entnehmen. Es ist zu sehen, dass analog zu den bisherigen Versuchen unter Verwendung der Butanol-Isomere höhere Entölungsgrade als mit den Propanol-Isomeren erzielt wurden und der Entölungsgrad tendenziell mit der Kettenlänge des Alkoholmoleküls zunahm.

**Tab. 18:** Einfluss des verwendeten Alkohols und dessen Konzentration auf den Ölgehalt im Entölungsrückstand (RS) und den Anteil des gelösten Proteins (P)

Konz. Alkohol [% w/w]	Ölgehalt RS [%TS] / Anteil gelöstes Protein [%] <sup>1)</sup>													
	Eth.		1-Prop.		2-Prop.		1-But.		2-But.l		tert-But.		iso-But.	
														
	Öl	P	Öl	P	Öl	P	Öl	P	Öl	P	Öl	P	Öl	P
10							<u>9,2</u>	<u>24,1</u>					<u>7,7</u>	<u>29,3</u>
15							<u>11,2</u>	<u>23,4</u>	10,9	18,4	11,7	19,7	<u>9,1</u>	<u>25,2</u>
20									<u>11,2</u>	<u>15,5</u>	11,8	14,3		
30			16,3	14,1	14,5	14,3								
35	25,3	9,3	17,4	10,3	16,2	11,7								

1) bezogen auf die im verarbeiteten Sojamehl enthaltene Gesamtmasse an Protein








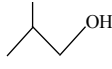
Des Weiteren war festzustellen, dass in Abhängigkeit vom verwendeten Alkohol und dessen Konzentration unterschiedlich große Anteile des im Sojamehl enthaltenen Proteins gelöst wurden (**Tab. 18**). Außerdem bestand offensichtlich eine negative lineare Korrelation zwischen dem Ölgehalt im Entölungsrückstand und dem Anteil des im wässrigen Alkohol gelösten Proteins (**Abb. 21**). Je mehr Protein im wässrigen Alkohol gelöst wurde, desto kleiner war der erzielte Restölgehalt. Diesbezüglich ergab sich somit eine Parallelität zu den Versuchsergebnissen die hinsichtlich des Einflusses des pH-Werts erhalten wurden (vgl. Kap. 4.2.4).



**Abb. 21:** Zusammenhang zwischen dem Anteil des im wässrigen Alkohol gelösten Proteins und dem Ölgehalt im Entölungsrückstand (RS)

Die Proteinlöslichkeit des Entölungsrückstands wurde in Abhängigkeit vom Alkohol sowie dessen Konzentration ebenfalls beeinflusst. Besonders interessant war dabei, dass sich hinsichtlich des NSI sehr große Unterschiede zwischen den Propanol-Isomeren ergaben (**Abb. 19**). So war der NSI des mittels 2-Propanol (IPA) erhaltenen Entölungsrückstands bei identischer Alkoholkonzentration mehr als doppelt so groß wie der des mittels 1-Propanol erhaltenen. Darüber hinaus wurden unter Verwendung von IPA auch deutlich höhere NSI-Werte als unter Verwendung der Butanol-Isomere erhalten. Die einzige Ausnahme bildete diesbezüglich lediglich die mittels tertiärem Butanol gewonnenen Entölungsrückstände, die mit 44 bzw. 38 % vergleichbar große NSI-Werte wie die mittels IPA erhaltenen aufwiesen. Im Hinblick auf die Herstellung von Proteinprodukten mit einer geringen Denaturierung ist die Verwendung von Butanol-Isomeren somit eingeschränkt. Letzteres ergibt sich auch daraus, dass mit Ausnahme des tertiären Butanols die Butanol-Isomere nur begrenzte Löslichkeit in Wasser besitzen. Dies hatte zur Folge, dass sich bei der Zentrifugation z.T. eine Alkoholphase auf der Ölphase absetzte. Im Hinblick auf eine Umsetzung in den Produktionsmaßstab wäre das nachteilig, da dadurch der erforderliche Aufwand zur Separierung des Öls erhöht würde. Darüber hinaus hätte die Verwendung von Butanol gegenüber der von IPA als alkoholische Komponente noch einen weiteren Nachteil. Dieser besteht darin, dass der Siedepunkt der Butanole mit Ausnahme des tertiären Butanols deutlich über dem des IPA liegt, wodurch sich gegenüber IPA ein größerer Energieaufwand für dessen Rückgewinnung ergäbe.

**Tab. 19:** Einfluss des verwendeten Alkohols und dessen Konzentration auf den NSI des Entölungsrückstands (RS)

Konz. Alkohol [% w/w]	NSI RS [%]							
	Meth. 	Eth. 	1-Prop. 	2-Prop. 	1-But. 	2-But.1 	tert-But. 	iso-But. 
10					<u>26,2</u>			<u>29,5</u>
15					<u>28,3</u>	32,0	44,0	<u>39,5</u>
20						<u>28,0</u>	37,6	
25								
30			17,6	39,5				
35			17,5	46,6				

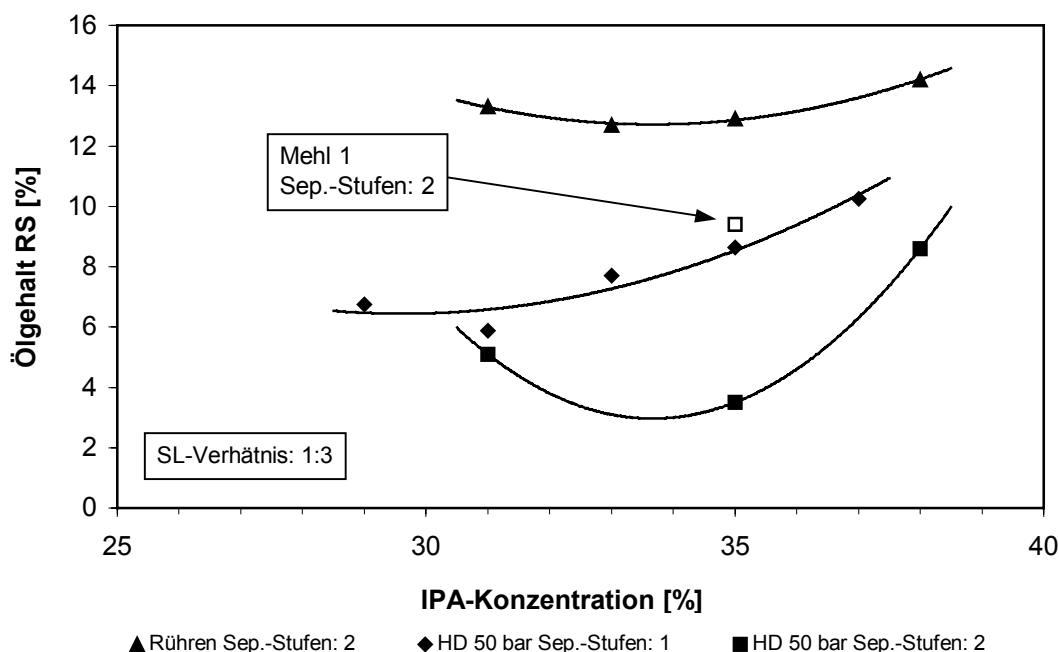
Trotz der aufgezeigten Vorteile, die hinsichtlich der Entölung des Sojamehls für die Butanole gegenüber IPA vorhanden waren, war aufgrund dieses entscheidenden Nachteils deshalb weiter zu prüfen, inwieweit der Entölungsgrad unter Verwendung von IPA weiter gesteigert werden kann. Dies war Zielsetzung weiterführender Untersuchungen, die sich schwerpunktmäßig mit dem Einfluss eines nassen Zellaufschlusses auf die Entölung auseinandersetzten.

#### 4.4 Untersuchungen zum Einfluss des nassen Zellaufschlusses auf die Entölung im Labormaßstab

Mit den bisherigen Versuchen war es nicht gelungen, den Ölgehalt im Entölungsrückstand entsprechend der Zielsetzung so einzustellen, dass damit die Voraussetzung für die Herstellung von Sojaproteinprodukten geschaffen werden konnte.

Da aus den Versuchen unter Verwendung von Sojamehlen mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen hervorging, dass sich feinkörnigeres Sojamehl weitreichender entölen ließ als grobkörniges, lag die Vermutung nahe, dass die Entölung insbesondere vom Aufschlussgrad der Kotyledonen beeinflusst wird. Der Einfluss des Zellaufschlusses bei der wässrigen Verdrängungsextraktion zur Gewinnung von Öl ist von anderen Autoren bereits beschrieben worden [31-34,38]. Da sich der Zerkleinerungsgrad der Kotyledonen durch Trockenvermahlung jedoch nicht auf das für die Entölung notwendige Optimum steigern ließ, wurde versucht, den Aufschluss des Sojamehls mit einem Hochdruckhomogenisator weiter zu erhöhen. Damit sollte die Freisetzung des Öls aus den Zellen begünstigt und der Ölgehalt im Entölungsrückstand weiter vermindert werden.

In einer ersten Versuchsreihe wurde zur Vermeidung einer Emulsionsbildung ein vergleichsweise kleiner Homogenisierdruck (HD-Druck) gewählt und die IPA-Konzentration in einem Bereich variiert, der sich im Rahmen der bisher durchgeführten Entölungsversuche als optimal erwiesen hatte.



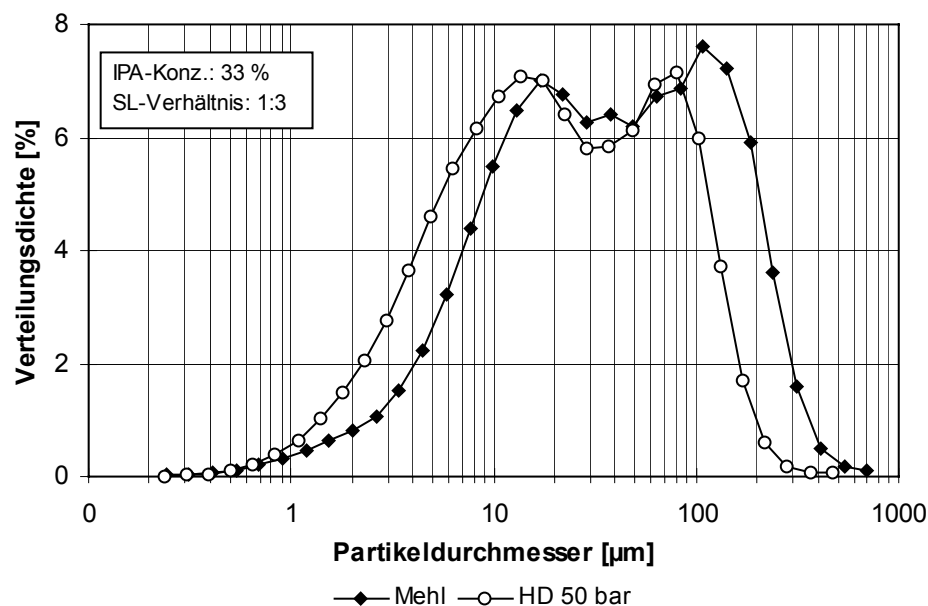
**Abb. 22:** Einfluss der IPA-Konzentration sowie der Anzahl der Ölseparierungsstufen auf den Ölgehalt im Entölungsrückstand (RS)

Es ist zu sehen, dass gegenüber der bisherigen Vorgehensweise eine deutliche Verminderung des Ölgehalts im Entölungsrückstand erzielt wurde (**Abb. 22**). Bei einer zweistufigen Separierung des Öls wurde der Ölgehalt gegenüber des Rührens von 14 auf 4 % abgesenkt. Er lag somit unterhalb des Werts, der üblicherweise bei Rückständen erhalten wird, die in Pressverfahren zu Ölgewinnung anfallen [42].

Gegenüber der einstufigen Separierung des Öls ergab sich bei der Homogenisation eine Verminderung des Ölgehalts von 2 bis 5 %-Punkten. Hieraus wird deutlich, dass im Hinblick auf die Einstellung eines möglichst kleinen Ölgehalts im Entölungsrückstand eine zweistufige Separierung des Öls von Vorteil war.

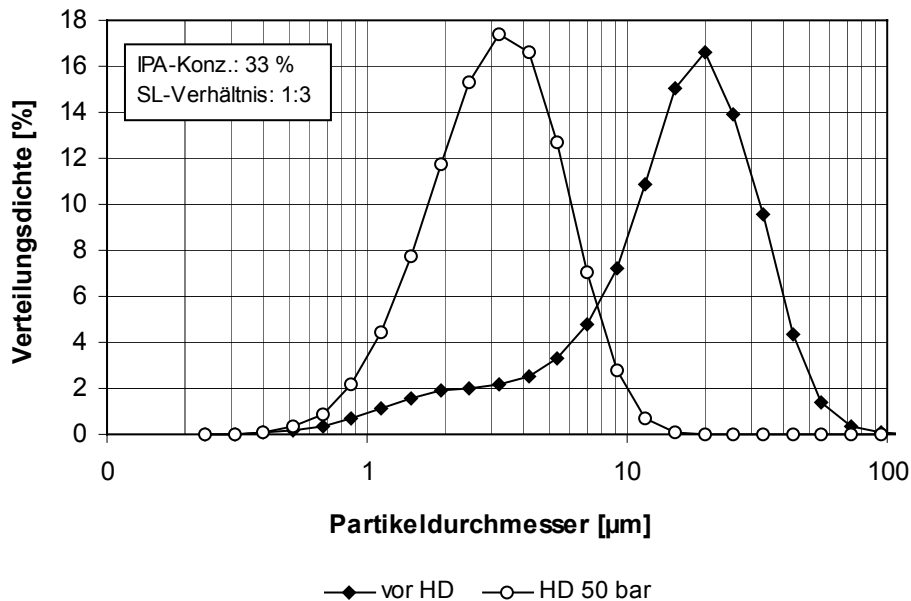
Des Weiteren wurde festgestellt, dass entsprechend den bisherigen Entölungsversuchen auch im Falle der Verwendung des Hochdruckhomogenisators die Verarbeitung eines Sojamehls mit hohem Feinheitsgrad gegenüber einem solchen mit niedrigem Feinheitsgrad vorteilhaft war. So war der Restölgehalt im Falle der Verarbeitung des groben Sojamehls (Mehl 1) mit 9 % mehr als doppelt so groß wie bei der Verarbeitung des feinen (Mehl 2). Hieraus kann abgeleitet werden, dass im Hinblick auf die Zielsetzung die Kombination von trockenem und nassem Zellaufschluss vorteilhaft ist. In allen weiteren Untersuchungen, welche die Hochdruckhomogenisation zum Inhalt hatten, wurde daher das Mehl mit dem höheren Feinheitsgrad eingesetzt.

Begleitend zu den vorangehend beschriebenen Untersuchungen wurde der Einfluss der Hochdruckhomogenisation auf die Größenverteilung der Feststoffpartikel und der Öltröpfchen des Homogenisats untersucht. In den **Abb. 23** und **24** ist zu sehen, dass die Partikelgröße beider Fraktionen infolge der Homogenisation gegenüber der ursprünglich vorhandenen verkleinert wurde.



**Abb. 23:** Einfluss der Homogenisation auf die Verteilungsdichte der Feststoffpartikel

Während die Zerkleinerung der Feststoffpartikel im Hinblick auf die Entölung positiv wirkte, da durch sie der Übergang des Öls in das IPA-Wasser-Gemisch erleichtert wurde, wirkt sich eine Verkleinerung der Öltröpfchengröße negativ auf die Entölung aus, weil die Separierbarkeit der Öltröpfchen gemäß dem Stokes'schen Gesetz mit Abnahme des Durchmessers der Öltröpfchen vermindert wird. Es stellte sich daher die Frage, welcher Homogenisierdruck zu wählen ist, um bei einem möglichst weitreichenden Zellaufschluss und einer gleichzeitig guten Separierbarkeit der Öltröpfchen eine optimale Entölung zu erzielen. Dies festzustellen war das Ziel weiterführender Untersuchungen.



**Abb. 24:** Einfluss der Homogenisation auf die Verteilungsdichte der Öltröpfchen

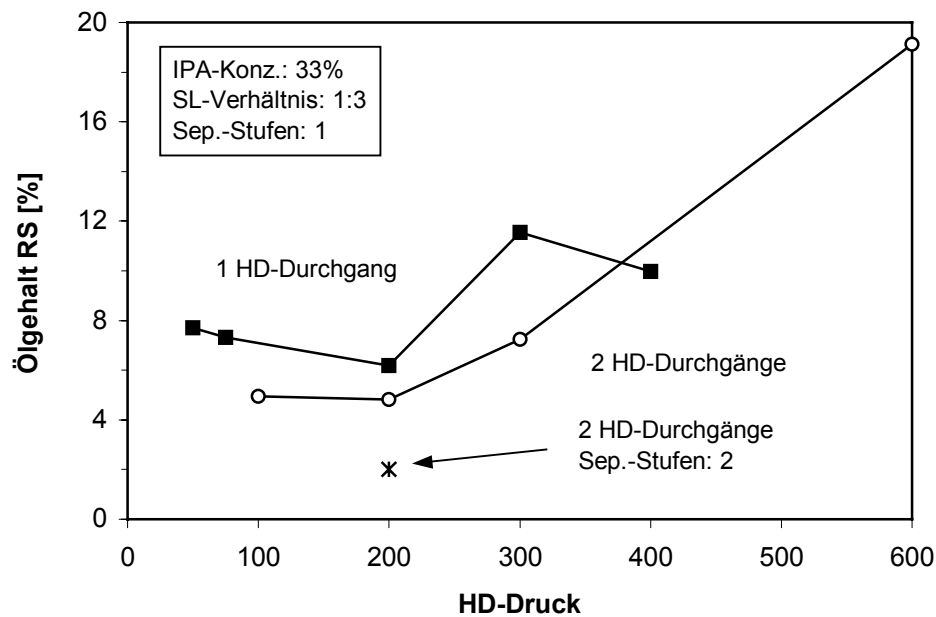
Hierzu wurde eine Feststoffkonzentration von 25 % und eine IPA-Konzentration von 33 % eingestellt und der HD-Druck zwischen 50 und 600 bar variiert. Dabei wurden sowohl Versuche mit einem HD-Durchgang als auch mit zwei HD-Durchgängen der Maische durchgeführt. Zur Minimierung des experimentellen Aufwandes wurde das Öl zunächst nur in einer Separierungsstufe abgetrennt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der **Abb. 25** dargestellt.

Es ist zu sehen, dass zur Erreichung einer maximalen Entölung ein HD-Druck von 200 bar optimal war. Gegenüber der Homogenisation bei 50 bar wurde der Ölgehalt im Entölungsrückstand von ca. 8 auf 6 % abgesenkt. Eine Steigerung des HD-Drucks über einen Wert von 200 bar hinaus führte hingegen zu einer Abnahme der Entölung. Der Ölgehalt im Entölungsrückstand stieg in diesem Fall auf Werte über 10 % an und war somit größer als bei der Anwendung eines HD-Drucks von 50 bar.

Durch die Homogenisation mit zwei HD-Durchgängen wurde generell ein höherer Entölungsgrad erzielt als mit einem HD-Durchgang (**Abb. 25**). Die Differenz des Ölgehalts betrug dabei in Abhängigkeit vom HD-Druck mindestens 1,5 %. Eine weitere deutliche Verminderung des Ölgehalts wurde erzielt, wenn eine zweistufige Separierung des Öls vorgenommen wurde. Im Falle einer Homogenisation mit zwei HD-Durchgängen bei 200 bar wurde durch eine entsprechende Vorgehensweise der Ölgehalt gegenüber der einstufigen



Separierung um nochmals fast 3 % auf 2 % abgesenkt. Dieser Wert kommt dem üblicherweise mit dem konventionellen Verfahren erreichbaren Wert von  $\leq 1$  % schon sehr nahe.

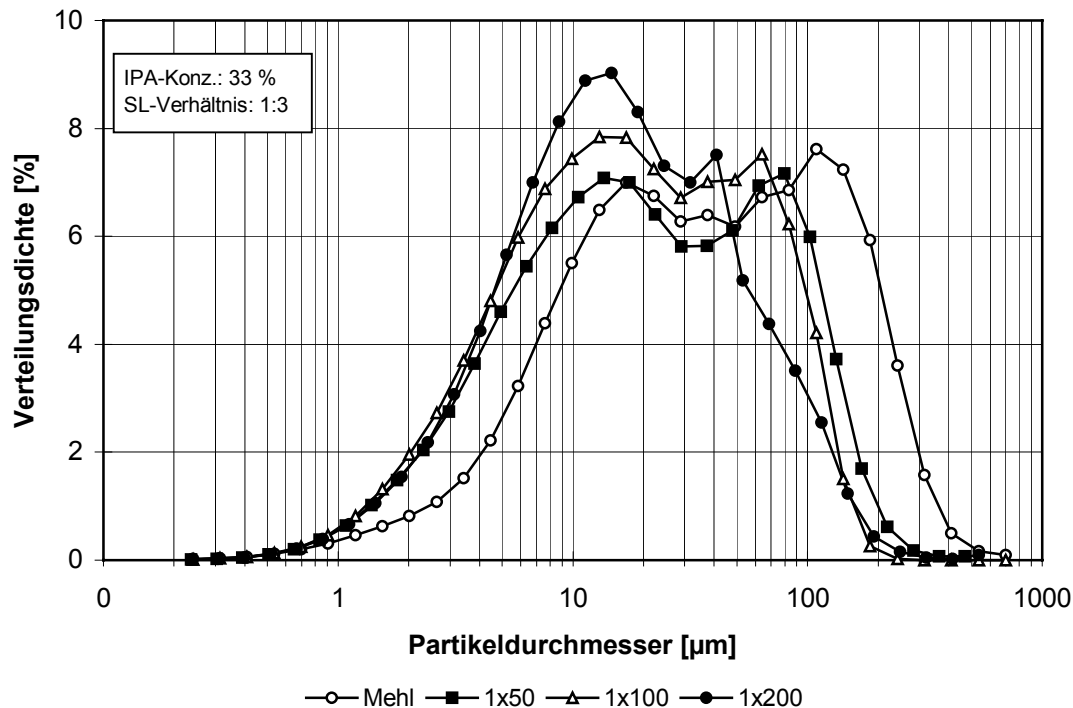


**Abb. 25:** Einfluss des HD-Drucks sowie der Anzahl der HD-Durchgänge und Ölseparierungsstufen auf den Ölgehalt im Entölungsrückstand (RS)

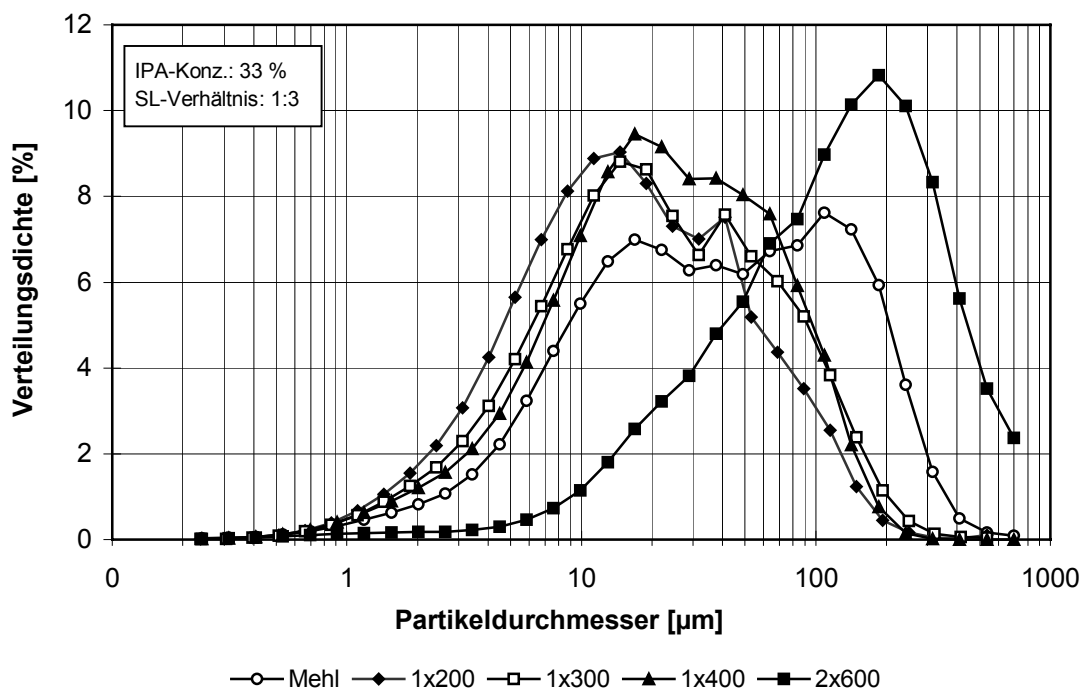
Es konnte davon ausgegangen werden, dass der in der **Abb. 25** dargestellte Einfluss des Homogenisationsdrucks auf die Entölung im Wesentlichen auf den Grad des erzielten Zellaufschlusses zurückzuführen ist. Dies wurde im Rahmen von Untersuchungen bestätigt, die begleitend zu den Homogenisationsversuchen durchgeführt wurden. Es wurde die Partikelgrößenverteilung der Feststoffpartikel des Homogenisats mit Hilfe eines Laser-Particle-Sizers in Abhängigkeit vom HD-Druck bestimmt. Die Messungen wurden an Entölungsrückständen vorgenommen, die nach der Homogenisierung mit einem HD-Durchgang (nachfolgend bezeichnet als 1x) und mit zwei HD-Durchgängen (nachfolgend bezeichnet als 2x) erhalten wurden. Darüber hinaus wurde die Partikelgrößenverteilung des verwendeten Sojamehls untersucht. In den **Abb. 26** und **27** sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

In der **Abb. 26** ist zu sehen, dass die Partikelgröße der Feststoffteilchen unter Anwendung eines HD-Drucks von 50 bar bis 200 bar gegenüber der des Mehls verkleinert wurde. Dabei nahmen die Partikelgrößen mit steigendem Druck ab. Dieses Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung zu den Restölgehalten, welche im gleichen Druckbereich ebenfalls mit steigendem Druck abnahmen (**Abb. 25**). Die Erhöhung des HD-Drucks von 50 auf 200 bar ermöglichte somit offensichtlich den angestrebten verstärkten Aufschluss der Zellverbände und Zellen, welcher die Freisetzung des Öls aus dem Zellmaterial begünstigte. Der positive Zusammenhang zwischen der Erhöhung des HD-Drucks und der Steigerung des Zellaufschlussgrads ist aus der Literatur bekannt [38,102,103].

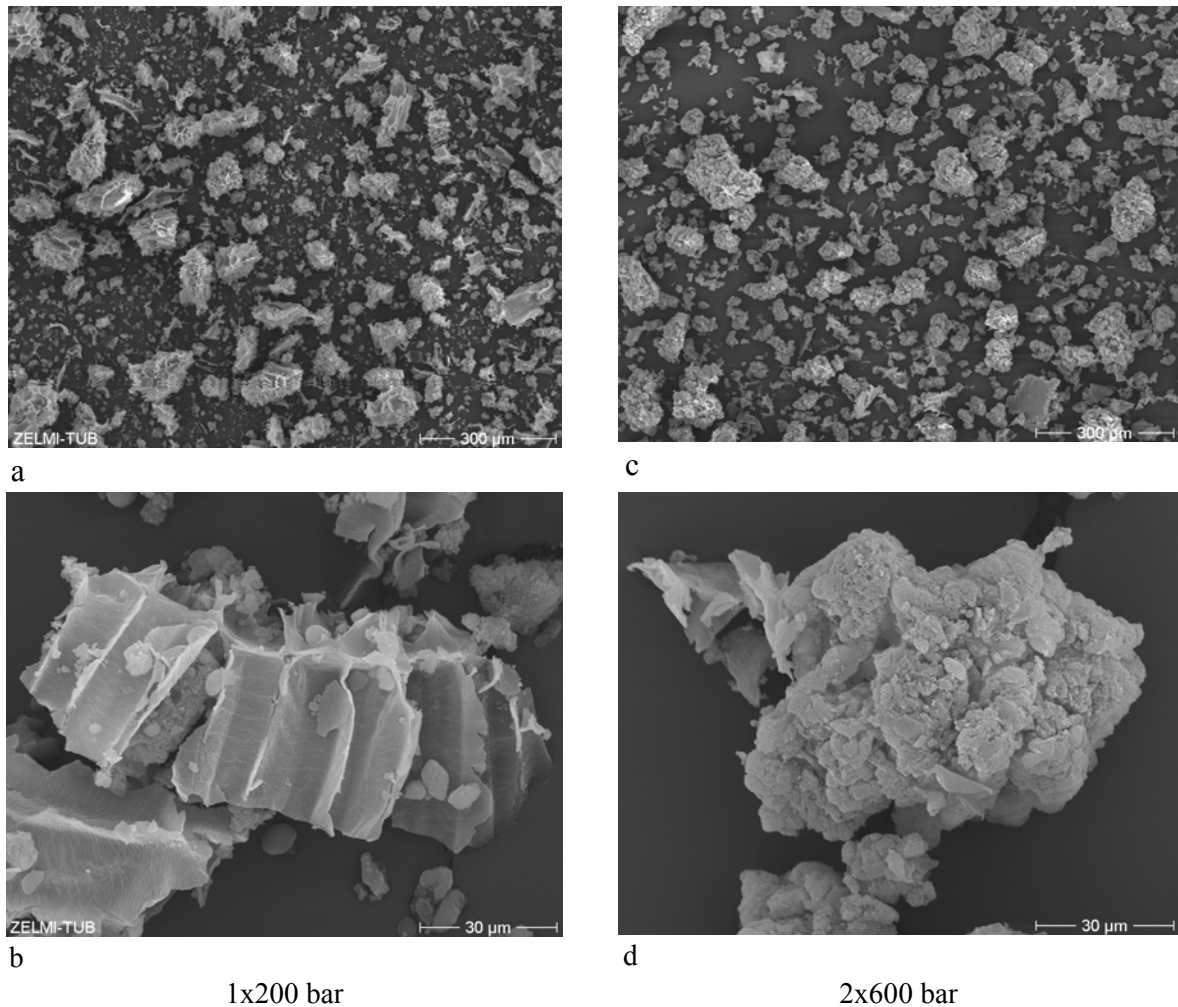
Durch eine Steigerung des HD-Drucks über einen Wert von 200 bar hinaus wurde hingegen keine weitere Erhöhung des Zellaufschlusses erreicht (**Abb. 27**). Stattdessen wurde im Vergleich zu den bei 200 bar erhaltenen Werten eine Verminderung des Zellaufschlusses festgestellt. Im Fall der Homogenisierung bei 600 bar wurde eine Zunahme der Partikelgrößen festgestellt. Die Partikel waren sogar größer als die des verwendeten Sojamehls.



**Abb. 26:** Verteilungsdichte der Partikelgrößen des Entölungsrückstands in Abhängigkeit vom HD-Druck sowie der des verwendeten Mehls



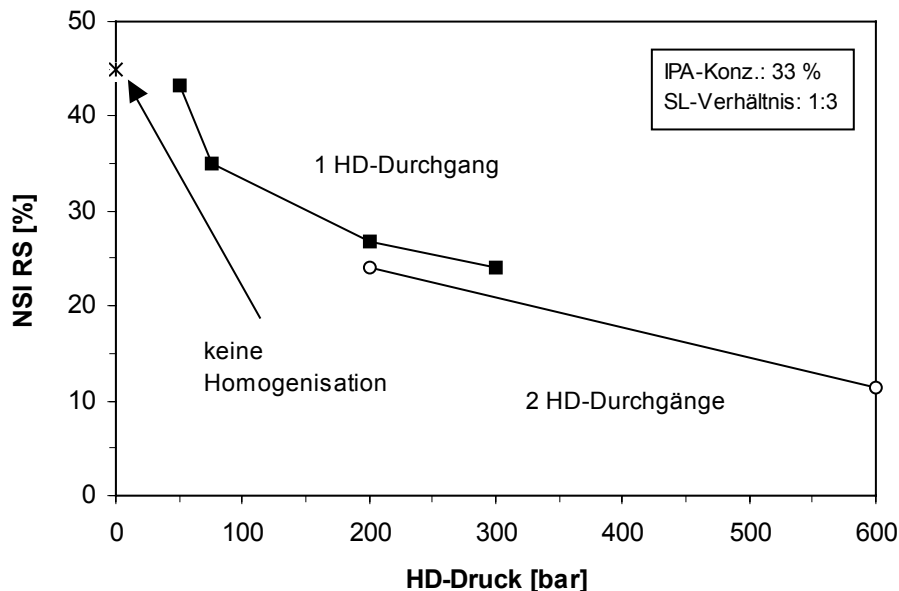
**Abb. 27:** Verteilungsdichte der Partikelgrößen des Entölungsrückstands in Abhängigkeit vom HD-Druck sowie der des verwendeten Mehls



**Abb. 28:** Einfluss des HD-Drucks auf die Morphologie der Partikel des Entölungsrückstands

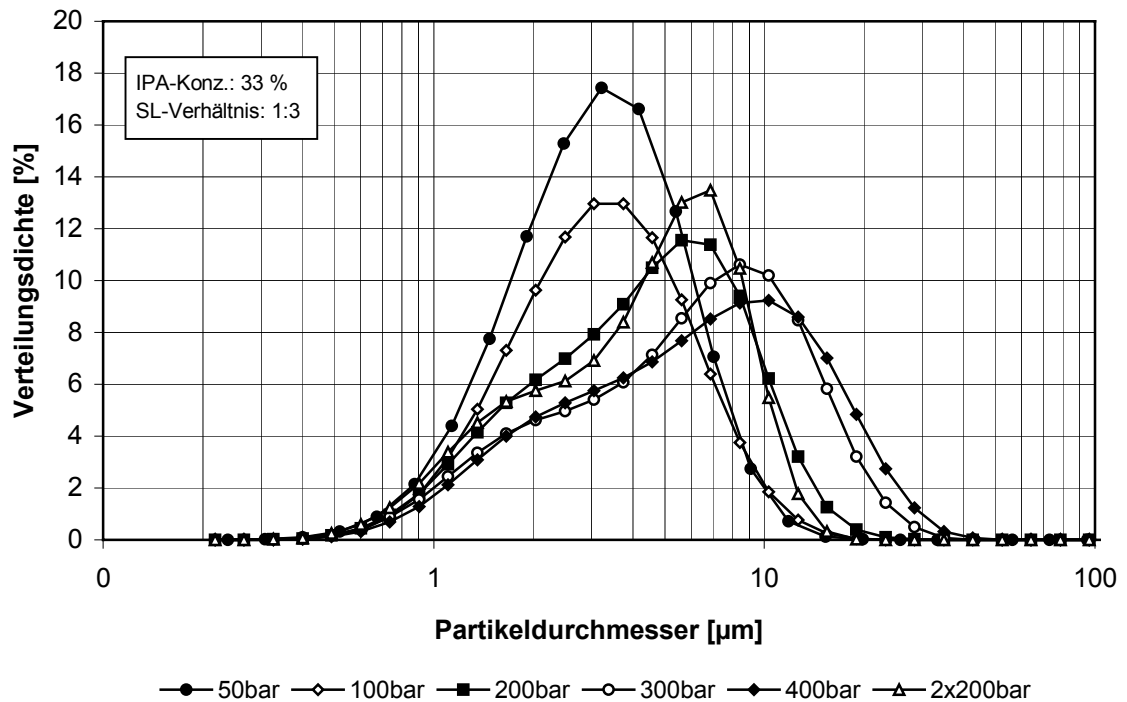
In der **Abb. 28** sind die REM-Aufnahmen der Entölungsrückstände vergleichend dargestellt, welche nach der Homogenisierung mit 1x200 und 2x600 bar erhalten wurden. In der **Abb. 28a** ist zu erkennen, dass die bei 200 bar behandelte Probe insgesamt einen größeren Anteil an kleinen Partikeln enthielt als die bei 2x600 bar (**Abb. 28c**) behandelte. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die bei 200 bar behandelte Probe eine vorwiegend offene Zellstruktur und freiliegende Proteinkörper aufwies (**Abb. 28b**), während die Zellstruktur der bei 2x600 bar behandelten Probe vorwiegend geschlossen war und keine freiliegenden Proteinkörper enthielt (**Abb. 28d**). Beide Effekte können damit erklärt werden, dass bei steigendem Druck eine Denaturierung des Proteins erfolgte, welche zu einer Agglomeration von Feststoffteilchen führte. Dies wirkte sich offenbar in zweifacher Hinsicht negativ auf die Entölung aus. Zum einen wurde durch die Agglomeration die Gesamtoberfläche der Feststoffpartikel vermindert, wodurch der Übergang des Öls aus den Zellen in das wässrige IPA erschwert wurde. Ein zweiter Effekt ergibt sich auch, wie bereits dargestellt, aus der morphologischen Ablagerung der Sphaerosomen in einem Proteinnetzwerk. Die Denaturierung des Proteinnetzwerks bewirkte dabei eine Verfestigung des Netzwerks, wodurch die Freisetzung des Öls aus dieser Matrix erschwert wurde.

Ein deutliches Indiz für die Proteindenaturierung ergibt sich in diesem Zusammenhang aus der Verminderung der Proteinlöslichkeit des Entölungsrückstands, welche mit zunehmendem HD-Druck festzustellen war (**Abb. 29**). Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, war der NSI der mit 2x600 bar behandelten Probe mit 12 % nur etwa halb so groß wie bei der Probe, die mit 200 bar behandelt worden war.



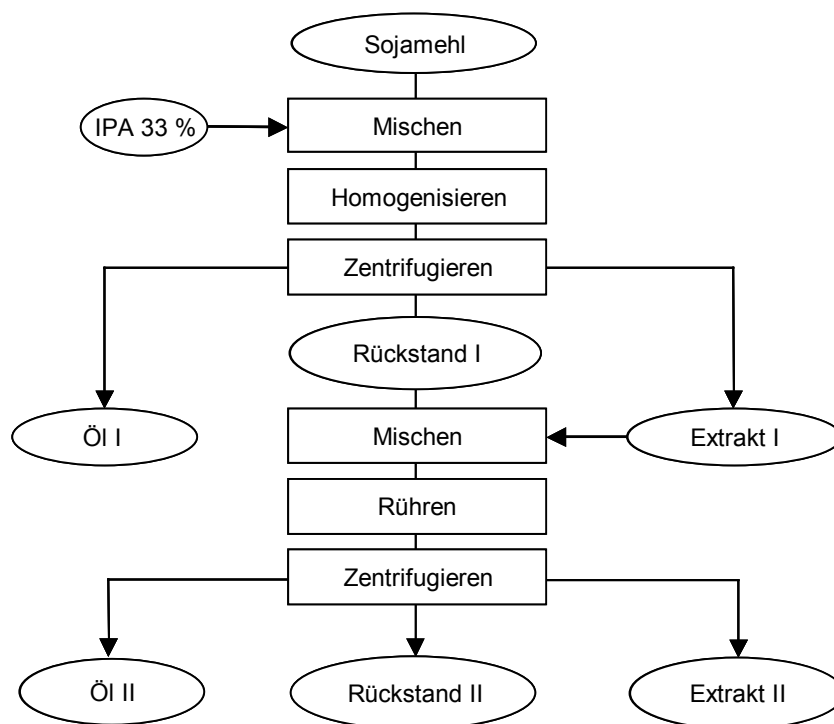
**Abb. 29:** Einfluss des HD-Drucks sowie der Anzahl der HD-Durchgänge auf den NSI des Entölungsrückstands

Versuche zur Messung der Öltröpfchengrößenverteilung zeigten (**Abb. 30**), dass diese und die Partikelzerkleinerung des Feststoffs, unter bestimmten Prozessparametern nicht parallel gehen. In der Abbildung ist zu sehen, dass, anders als erwartet, die Partikelgrößen der Öltröpfchen mit steigendem HD-Druck zunehmen. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Herstellung von Emulsionen mit Hilfe von Hochdruck-Homogenisatoren, die Öltröpfchengröße zumeist mit steigendem HD-Drucks abnimmt [103-110]. STANG konnte bei der Verwendung von Eigelb als Emulgator zur Herstellung von Emulsionen jedoch ebenfalls zeigen, dass die Öltröpfchengröße mit steigendem HD-Druck zunehmen kann [104]. Er führte dies darauf zurück, dass bei sehr langsam an Grenzflächen adsorbierenden Emulgatoren, die Wirkung der Koaleszenz die der Tropfenzerkleinerung überwiegt [104]. Mit abnehmender Tropfengröße nimmt die Anzahl der Tropfen pro Volumen zu [104]. Werden die Tropfen vom Emulgator zu langsam stabilisiert, nimmt mit steigendem HD-Druck die Konzentration instabiler Tropfen zu, sodass sie unter Koaleszenz größer werden [104].



**Abb. 30:** Einfluss des HD-Drucks und der Anzahl der HD-Durchgänge auf die Größenverteilung der Öltröpfchen

Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse ergab sich für die Gewinnung eines Entölungsrückstands mit einem Restölgehalt von  $< 2\%$  im Labormaßstab das in der **Abb. 31** dargestellte Verfahren.



**Abb. 31:** Verfahrensfliessbild des entwickelten Verfahrens zur Gewinnung eines Entölungsrückstands im Labormaßstab

In der **Tab. 20** ist die Inhaltsstoffzusammensetzung sowohl der eingesetzten Maischen als auch der nach den Zentrifugationen erhaltenen Fraktionen dargestellt. Darin ist u.a. zu sehen, dass der Proteingehalt des Rückstands II ca. 57 % betrug, der damit zu dem des im konventionellen Verfahren erhaltenen Extraktionsrückstands vergleichbar groß war. Es ist des Weiteren zu sehen, dass nach der ersten Ölseparierung der Ölgehalt im Rückstand I bereits auf einen Ölgehalt von ca. 5 % reduziert werden konnte. Durch die Resuspendierung des Rückstands I mit dem Extrakt I konnte nach der zweiten Ölseparierung ein Ölgehalt von 1,7 % im Rückstand II eingestellt werden. Aus der Tabelle kann außerdem entnommen werden, dass Anteile des Öls und des Proteins im Extrakt verblieben, weil diese im wässrigen IPA gelöst wurden.

**Tab. 20:** *Durchschnittlicher Inhaltsstoffgehalt der eingesetzten Maischen und der nach der Zentrifugation erhaltenen Fraktionen nach der Anwendung des entwickelten Verfahrens*

Fraktion	Inhaltsstoffgehalt [%TS]		
	TS	Öl	Protein
Maische I	25,0	23,7	37,5
Rückstand I	29,9	4,8	52,2
Extrakt I	7,4	8,0	13,7
Maische II	19,9	5,3	45,4
Rückstand II	30,1	<b>1,7</b>	56,9
Extrakt II	7,2	4,8	12,9

Auf der Grundlage der in der **Tab. 20** aufgeführten Ergebnisse wurde die Verteilung der Trockensubstanz, des Öls und des Proteins auf die im Verfahren anfallenden Fraktionen für die erste und zweite Ölseparierung einzeln bilanziert.

Aus der Tabelle geht hervor, dass nach der ersten Ölseparierung ca. 65 % der in der eingesetzten Maische enthaltenen Trockensubstanz im Rückstand I verblieben. Ca. 14 % dieser Trockensubstanz gingen dabei in den Extrakt über und ca. 21 % konnten als freies Öl abgetrennt werden. Dies entsprach einer Ölausbeute von 83 %. Jeweils ca. 5 % des im verarbeiteten Sojamehl enthaltenen Öls und Proteins wurden im wässrigen IPA gelöst und verblieben somit im Extrakt I.

Nach der zweiten Ölseparierung konnten nochmals ca. 56 % des in der Maische II enthaltenen Öls als freies Öl gewonnen werden (**Tab. 21**). Damit ergab sich eine Gesamt-Ölausbeute von ca. 93 %. Im Extrakt wurden außerdem 4,5 % des im Versuchsansatz enthaltenen Proteins gelöst. Damit ergab sich eine Proteinausbeute von 95,5 % im Entölungsrückstand. Die Ausbeute ist damit kleiner als die mit dem konventionellen Verfahren erzielbare, welche 100 % beträgt [1,4].

**Tab. 21:** Bilanzierung der Trockensubstanz (TS), des Öls und des Proteins auf die nach der ersten und zweiten Ölseparierung erhaltenen Fraktionen

Fraktion	Masseverteilung [%]		
	TS	Öl	Protein
Rückstand I	65,3	12,5	94,7
Extrakt I	14,1	4,5	5,3
Öl I	20,7	83,0	-
Summe I	100,0	100,0	100,0
Rückstand II	80,5	27,8	95,5
Extrakt II	16,2	16,7	4,5
Öl II	2,7	55,5	-
Summe II	100,0	100,0	100,0

Es konnte bisher gezeigt werden, dass es mit dem entwickelten Verfahren gelungen ist, eine sehr weitreichende Entölung zu erzielen. Die labortechnische Optimierung der Entölung führte zu einem Restölgehalt von  $< 2\%$ . Dieser wurde erhalten, wenn eine Homogenisierung bei 200 bar mit 2 HD-Durchgängen vorgenommen wurde. Unter diesen Bedingungen wurde offensichtlich ein sehr weitreichender Zellaufschluss der Sojamehlpartikel bei gleichzeitigem Erhalt einer ausreichenden Öltröpfchengröße und damit Separierbarkeit des Öls erreicht. Der erzielbare Ölgehalt im Entölungsrückstand von  $< 2\%$  wurde für ausreichend gehalten, um aus diesem die Gewinnung von Proteinen zu untersuchen. Deshalb wurden Versuche zur Aufarbeitung des Entölungsrückstands zu Proteinprodukten durchgeführt, welche im folgenden Kap. 4.5 beschrieben werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen konzentrierte sich zunächst auf die Herstellung von Sojaproteinkonzentraten, da diese im Gegensatz zur Herstellung von Sojaproteinisolaten keine hohe Proteinlöslichkeit erfordert und damit auf einfachere Weise zu realisieren war.

## 4.5 Untersuchungen zur Aufarbeitung des Entölungsrückstands zu Proteinprodukten im Labormaßstab

Ein wesentliches Ziel der Aufarbeitung von entölten Sojaprodukten zu Sojaproteinprodukten besteht darin, unerwünschte Begleitsubstanzen (im Wesentlichen lösliche Kohlenhydrate), die im Hinblick auf die Anwendung der Produkte in Lebensmitteln nachteilig sind, aus dem Produkt zu entfernen [1,4,111]. Dies erfolgt zumeist auf zwei unterschiedlichen Wegen. Der erste Weg besteht darin, die Begleitsubstanzen aus dem entölten Produkt zu extrahieren. Hierzu werden Extraktionsbedingungen gewählt, unter denen zwar der Großteil der Begleitsubstanzen, nicht jedoch das Protein löslich ist [1,4,6,7]. Zur Minimierung der Proteinlöslichkeit wird im Fall der Verwendung von Wasser als Extraktionsmittel ein pH-Wert im Bereich des isoelektrischen Punkts des Sojaproteins eingestellt [1-6]. Eine weitere Möglichkeit besteht diesbezüglich in der Verwendung eines wässrig-alkoholischen Lösungsmittels mit geeigneter Alkoholkonzentration [1-6]. Die auf diesem Wege hergestellten Proteinprodukte haben in der Regel einen Proteingehalt von  $\geq 65\%$  (N·6,25) und werden als Sojaprotein-konzentrate bezeichnet [1-6].

Zur Herstellung von Sojaproteinisolaten aus entölten Sojaflocken wird das Protein zunächst bei leicht alkalischem pH-Wert wässrig extrahiert und mittels Zentrifugation von den unter diesen Extraktionsbedingungen unlöslichen Bestandteilen getrennt [1,4]. Im zweiten Schritt wird das Protein dann durch Absenken des pH-Werts auf dessen isoelektrischen Punkt gefällt. Das Koagulat wird anschließend nachgewaschen und evtl. neutralisiert [1,4]. Die auf diese Weise hergestellten Produkte haben bezogen auf ihre Trockensubstanz einen Proteingehalt von  $\geq 90\%$  (N·6,25).

In weiterführenden Untersuchungen sollte geprüft werden, inwieweit auch der im entwickelten Entölungsverfahren anfallende Entölungsrückstand auf entsprechende Weise zu Proteinprodukten aufgearbeitet werden kann. Aus der beschriebenen Vorgehensweise zur Herstellung von Sojaproteinisolaten ergibt es sich, dass im Hinblick auf die Erzielung einer hohen Proteinausbeute eine hohe Löslichkeit des Proteins im Ausgangsmaterial erforderlich ist. Diese Voraussetzung ist im Falle des Entölungsrückstands nicht gegeben, da in den vorangegangenen Versuchsreihen bereits gezeigt worden ist, dass unter den Verfahrensbedingungen eine Verminderung der Proteinlöslichkeit eintritt. Ein möglicher Ansatz zur Lösung dieses Problems besteht in der Erhöhung der Proteinlöslichkeit durch dafür geeignete mechanisch-thermische Modifizierungsverfahren. Entsprechende Verfahren sind bereits bekannt und werden in der Industrie insbesondere zur Erhöhung der Proteinlöslichkeit von Sojaproteinkonzentraten eingesetzt, die unter Anwendung wässrig-alkoholischer Extraktionsverfahren hergestellt werden und für welche ebenfalls eine kleine Proteinlöslichkeit charakteristisch ist (72,74-76).

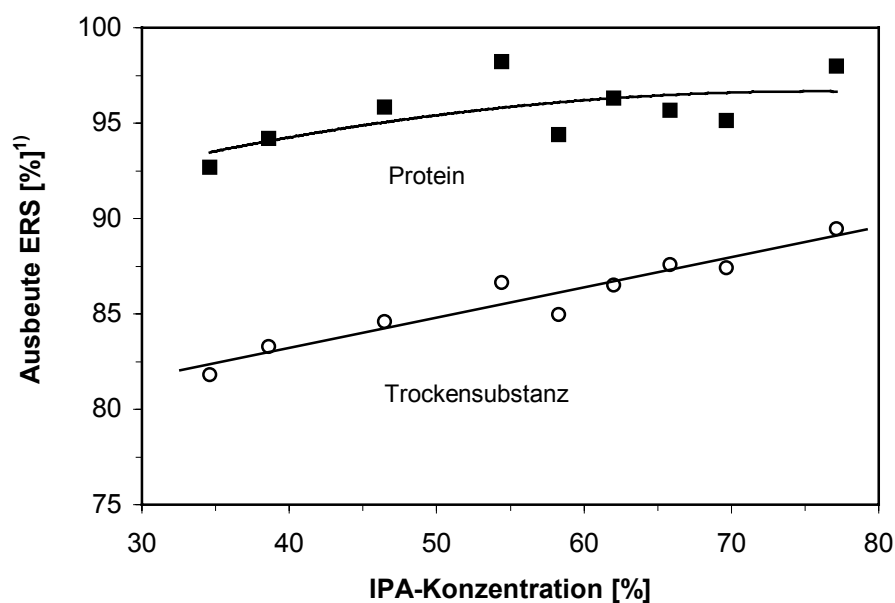
Zunächst wurde der Schwerpunkt der Arbeit jedoch auf die Möglichkeit zur Herstellung von Sojaproteinkonzentraten gelegt, da diese im Gegensatz zur Herstellung von Sojaproteinisolaten keine hohe Proteinlöslichkeit voraussetzt und daher leichter zu realisieren war.



#### 4.5.1 Herstellung von Sojaproteinkonzentraten

Da zur Entölung wässriges IPA als Verdrängungsmittel verwendet wurde, lag es im Sinne einer möglichst einfachen Verfahrensgestaltung nahe, zur Extraktion der Begleitsubstanzen in Anlehnung an das konventionelle Verfahren zur Herstellung von Sojaproteinkonzentraten, ein wässrig-alkoholisches Extraktionsmittel einzusetzen. Abweichend vom konventionellen Verfahren wurde jedoch anstelle von Ethanol IPA als alkoholische Komponente verwendet.

In einer ersten Versuchsreihe wurden Entölungsrückstände 30 Minuten mit wässrigem IPA unterschiedlicher Alkoholkonzentration extrahiert. Dabei wurden pro Gramm Trockensubstanz im Entölungsrückstand 10 ml Extraktionsmittel eingesetzt.

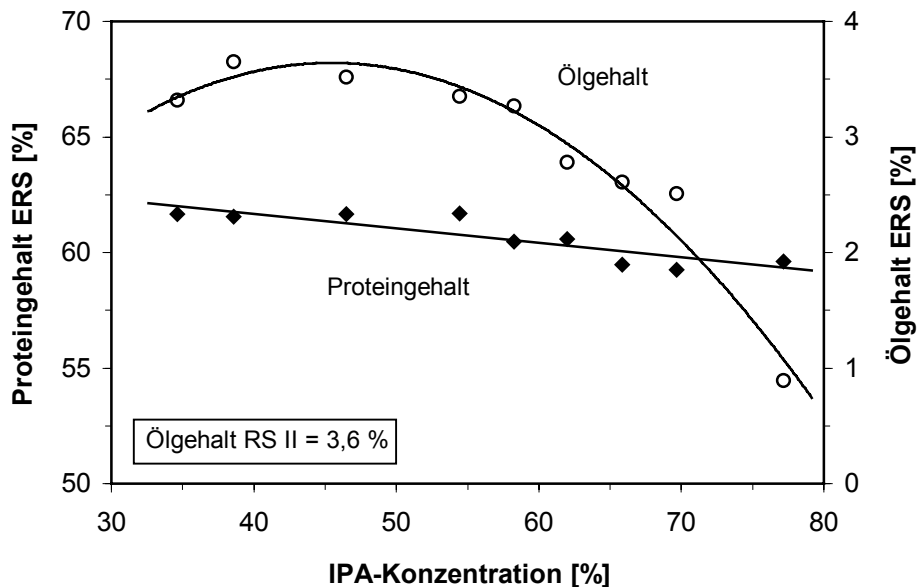


1) bezogen auf die im eingesetzten Entölungsrückstand enthaltene Masse an Trockensubstanz und Protein

**Abb. 32:** Einfluss der IPA-Konzentration auf die Ausbeute an Protein und Trockensubstanz im Extraktionsrückstand (ERS)

In den **Abb. 32** und **33** sind die Ergebnisse in Abhängigkeit von der IPA-Konzentration dargestellt, die sich unter Berücksichtigung des bereits im Extraktionsgut enthaltenen IPA im gesamten Versuchsansatz einstellte. Mit dem Extraktionsrückstand wurden zwischen 82 und 89 % bzw. zwischen 93 und 98 % der ursprünglich im Entölungsrückstand enthaltenen Masse an Trockensubstanz bzw. Protein gewonnen (**Abb. 32**). Im Falle des Proteins stieg die Ausbeute im untersuchten Konzentrationsbereich zwischen 35 bis 77 % leicht an und hatte einen Maximalwert bei einer IPA-Konzentration von 55 % und einen bei 77 %. Die Ausbeute an Protein betrug in beiden Fällen ca. 97 %. Die Ausbeute an Trockensubstanz nahm über das gesamte Versuchsfeld mit steigender Konzentration in der Form einer linearen Funktion zu. Folglich wurde um so mehr Trockensubstanz durch das Extraktionsmittel gelöst, je niedriger die IPA-Konzentration gewählt wurde.

Der im Hinblick auf den Proteingehalt des Produkts günstigste Konzentrationsbereich lag zwischen 45 und 55 % (**Abb. 33**). In diesem Fall erreichte der Proteingehalt im Proteinprodukt einen Wert von ca. 62 %. Der Proteingehalt nahm im untersuchten Konzentrationsbereich leicht ab. Neben dem Proteingehalt wurde der Ölgehalt durch die gewählte IPA-Konzentration stärker beeinflusst. Er nahm mit steigender IPA-Konzentration tendenziell ab. Unter Anwendung einer IPA-Konzentration von 77 % konnte er sogar auf einen Wert gesenkt werden, der demjenigen von konventionell hergestellten Sojaproteinkonzentraten entspricht [1,4].



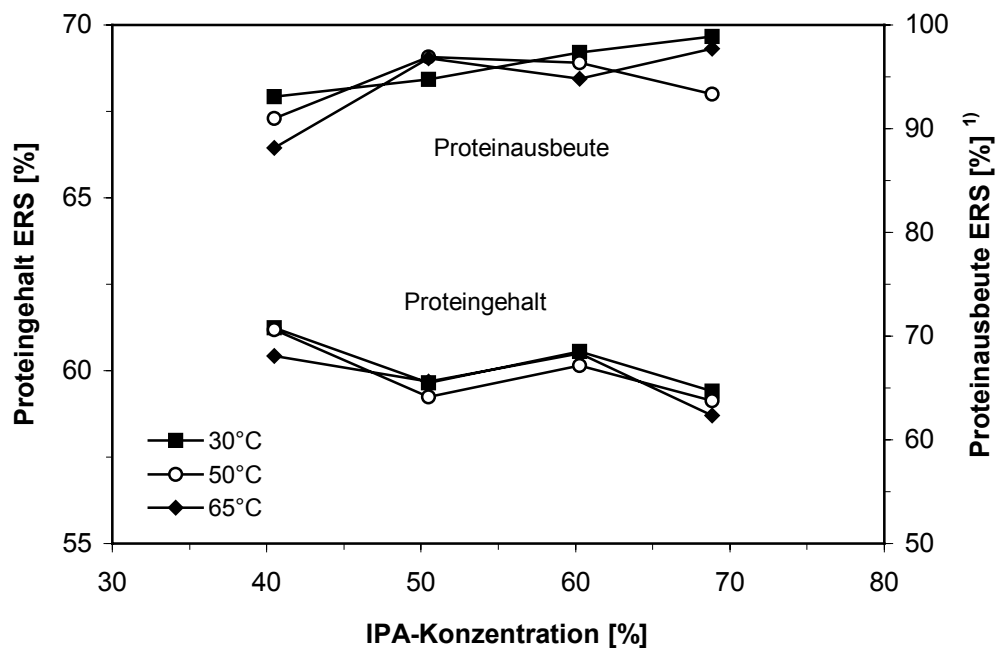
**Abb. 33:** Einfluss der IPA-Konzentration auf den Öl- und Proteingehalt im Extraktionsrückstand (ERS)

Im Hinblick auf die Proteinlöslichkeit der Produkte wurde innerhalb des Versuchsfelds nur ein kleiner Einfluss der IPA-Konzentration festgestellt. Die ermittelten NSI-Werte für die Extraktionsrückstände lagen zwischen 30 und 34 % und waren mit dem des eingesetzten Ausgangsmaterials vergleichbar, welcher ca. 32 % betrug.

Es ist bereits aufgezeigt worden, dass bei der für die Entölung optimalen IPA-Konzentration nur ca. 95 % des im Rohstoff enthaltenen Proteins im Entölungsrückstand verblieben. Unter Anwendung des konventionellen Entölungsverfahrens sind es dagegen nahezu 100 %. Dies bedeutet, dass bei einer Aufarbeitung des Entölungsrückstands zu Proteinkonzentraten entsprechend ein kleinerer Anteil des Proteins des Rohstoffs gewonnen werden könnte, als dies unter Anwendung des herkömmlichen Entölungsverfahrens der Fall ist. Ziel war es daher zu prüfen, inwieweit dieser Nachteil dadurch ausgeglichen werden könnte, dass ein Teil des in Lösung gegangenen Proteins zurückgewonnen würde. Ein Ansatz hierzu bestand darin, den Extrakt aus der Entölung unter Anhebung der IPA-Konzentration mit frischem wässrigen IPA zu verschneiden und anschließend in der nachgeschalteten Extraktionsstufe als Lösungsmittel zu verwenden. Durch das Anheben der IPA-Konzentration sollte erreicht werden, dass ein Teil des zuvor in Lösung gegangenen Proteins ausfällt und somit nach der Zentrifugation gemeinsam mit dem Extraktionsrückstand gewonnen werden kann.

Es wurden entsprechende Extraktionsversuche durchgeführt, wobei die IPA-Konzentration des Extraktionsansatzes und die Extraktionstemperatur variiert wurden. Die Menge des eingesetzten frischen wässrigen IPA entsprach dabei derjenigen der vorangegangenen Versuchsreihe. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in den **Abb. 34** und **35** zusammengefasst.

In der **Abb. 34** ist die auf den Proteingehalt des eingesetzten Rohstoffs bezogene Proteinausbeute sowie der Proteingehalt des Extraktionsrückstands in Abhängigkeit von der IPA-Konzentration im Extraktionsansatz sowie von der Extraktionstemperatur dargestellt.

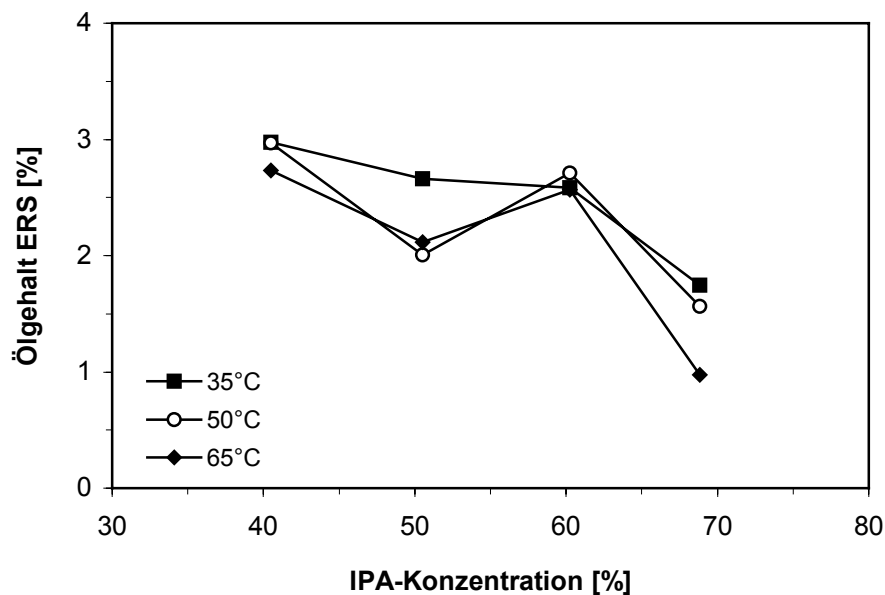


1) bezogen auf die im eingesetzten Mehl enthaltene Trockenmasse an Protein

**Abb. 34:** Einfluss der IPA-Konzentration und der Extraktionstemperatur auf den Proteingehalt und die Proteinausbeute des Extraktionsrückstands (ERS)

Es ist zu sehen, dass Proteinausbeuten deutlich oberhalb von 90 % erreicht wurden und damit entsprechend der Zielsetzung ein Teil des bei der Entölung gelösten Proteins zurückgewonnen wurde. Die Proteinausbeute stieg dabei im Versuchsfeld mit steigender Alkoholkonzentration an und erreichte bis zu 99 %. Eine Anhebung der Temperatur von 35 auf 50 bzw. 65°C wirkte sich dabei überwiegend negativ aus. Dagegen war der Proteingehalt des Extraktionsrückstands weitestgehend unabhängig von der Temperatur. Er betrug zwischen 59 und 61 % und war damit mit dem der vorangegangenen Versuchsreihe vergleichbar. Der Ölgehalt im Extraktionsrückstand nahm bei einer Extraktionstemperatur von 35°C ähnlich wie in der vorangegangenen Versuchsreihe mit zunehmender Alkoholkonzentration ab (**Abb. 35**). Bei einer Temperatur von 50 bzw. 65°C stellte sich hingegen bei einer IPA-Konzentration von ca. 50 % ein Zwischenwert ein. Analog zur Extraktionstemperatur von 35°C entsprach auch hier der kleinste Ölgehalt der höchsten IPA-Konzentration im Versuchsfeld (68 %). Bei dieser Konzentration konnte der Ölgehalt dann auf ca. 1 % abgesenkt werden, wenn die Extraktionstemperatur auf 65°C angehoben wurde.

Der Grund hierfür besteht darin, dass die Öllöslichkeit mit steigender IPA-Konzentration und steigender Temperatur zunimmt [1,4], wodurch mehr Öl extrahiert wurde.



**Abb. 35:** Einfluss der IPA-Konzentration und der Extraktionstemperatur auf den Ölgehalt im Extraktionsrückstand (ERS)

Auf der Grundlage der in den vorangegangenen Versuchen erhaltenen Ergebnisse wurde in weiterführenden Versuchen untersucht, inwieweit eine zweistufige Extraktion im Hinblick auf das Erreichen eines höheren Proteingehalts im Proteinprodukt von Vorteil ist. Ziel war es dabei, einen Proteingehalt von mindestens 65 % einzustellen, weil erst damit das wesentliche Kriterium für die Bezeichnung des Produkts als Sojaproteinkonzentrat erfüllt ist.

Es wurden Extraktionsversuche durchgeführt, in denen das Gesamtvolumen an eingesetztem Extraktionsmittel auf zwei Extraktionsstufen aufgeteilt wurde. Analog zu den vorangegangenen Versuchsreihen wurden insgesamt 100 ml Extraktionsmittel pro 10 g Trockenmasse im Entölungsrückstand eingesetzt. In der ersten Stufe wurde die IPA-Konzentration zwischen 40 und 60 % eingestellt und 50 bzw. 70 % des Gesamtvolumens an Extraktionsmittel eingesetzt. Die Extraktionstemperatur betrug 23°C. In der zweiten Stufe wurde hingegen eine IPA-Konzentration von 70 % gewählt, weil sich diese Konzentration in den vorangegangenen Versuchsreihen im Hinblick auf die Verminderung des Ölgehalts als positiv erwiesen hatte. Die Extraktionstemperatur betrug in diesem Fall 23 bzw. 65°C und es wurden die restlichen 50 bzw. 30 % des Gesamtvolumens an Extraktionsmittel eingesetzt.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der **Tab. 22** zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass durch geeignete Kombination der Verfahrensparameter Produkte hergestellt werden konnten, die entsprechend der Zielsetzung als Sojaproteinkonzentrate bezeichnet werden konnten und darüber hinaus einen vergleichbar kleinen Ölgehalt wie auf herkömmlichen Wege hergestellte Sojaproteinkonzentrate aufwiesen. Das beste Versuchsergebnis wurde erreicht, wenn bei einer Gleichverteilung des Volumens an Extraktionsmittel die IPA-Konzentration der ersten Stufe auf 40 % und die Extraktionstemperatur der zweiten Stufe auf

65°C eingestellt wurde. In diesem Fall betrug der Protein- bzw. Ölgehalt des Produkts 65,5 % bzw. 0,8 % und es wurde, bezogen auf das im Entölungsrückstand enthaltene Protein, eine Proteinausbeute von 96 % erzielt.

Es konnte somit gezeigt werden, dass es möglich ist, auf der Grundlage des entwickelten Entölungsverfahrens Sojaproteinkonzentrate mit einer zu konventionellen Sojaproteinkonzentraten gleichen Inhaltsstoffzusammensetzung herzustellen.

**Tab. 22:** Einfluss ausgewählter Extraktionsparameter auf den Protein- und Ölgehalt sowie die Proteinausbeute bei einer zweistufigen Extraktion (1.St., 2.St.)

IPA-Konz. [%]		T [°C]		Extraktionsmittel [ml]		Inhaltsstoffgehalt [%]		Ausbeute [%] <sup>1)</sup>
1.St.	2.St.	1.St.	2.St.	1.St.	2.St.	Protein	Öl	Protein
40	70	23	23	75	75	64,3	1,3	96,7
40	70	23	65	75	75	65,5	0,8	95,9
50	70	23	23	75	75	61,4	1,6	92,4
50	70	23	65	75	75	63,9	0,9	95,5
60	70	23	23	75	75	62,1	1,4	95,3
60	70	23	65	75	75	64,0	1,1	98,1
50	70	23	23	105	45	63,0	2,4	-
50	70	23	65	105	45	65,6	1,1	92,3
60	70	23	23	105	45	64,3	1,6	90,0
60	70	23	65	105	45	64,1	1,0	94,4

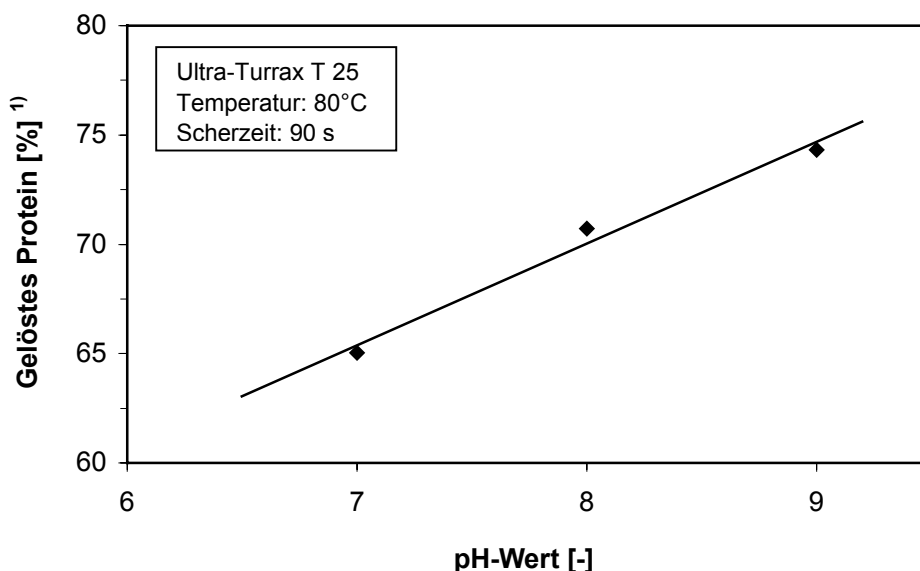
1) bezogen auf die im verarbeiteten Entölungsrückstand enthaltene Gesamtmasse an Protein

#### 4.5.2 Herstellung von Sojaproteinisolaten

Für die Herstellung von Sojaproteinisolaten ist im Hinblick auf die Erzielung einer möglichst hohen Proteinausbeute eine hohe Proteinlöslichkeit im Ausgangsmaterial erforderlich [1-4]. Wie mit den Versuchen zur Entölung bereits gezeigt worden ist, tritt unter den angewendeten Verfahrensparametern eine Verminderung der Proteinlöslichkeit (NSI) ein. Die Voraussetzung einer hohen Proteinlöslichkeit in dem Ausgangsprodukt zur Proteinherstellung ist somit im Fall der hergestellten Entölungsrückstände nicht gegeben. Die Problematik der Verminderung der Proteinlöslichkeit infolge der Einwirkung von Alkohol ist aus dem konventionellen Verfahren zur Herstellung von Proteinprodukten bereits seit langem bekannt [1,4,8]. Es hat daher schon früh Versuche gegeben, die Proteinlöslichkeit der Produkte durch gezielte technologische Maßnahmen wieder anzuheben [83,84,112]. Eine in diesem Zusammenhang bedeutende Entwicklung, die in der industriellen Praxis eine breite Anwendung gefunden hat, ist ein Modifizierungsverfahren von HOWARD et al. [83]. Nach diesem Verfahren wird die Erhöhung der Löslichkeit denaturierter Proteinprodukte dadurch erreicht, dass diese bei angehobenen Temperaturen in leicht alkalischem Milieu geschert werden. Auf diese Weise gelingt es, die Löslichkeit von Produkten mit NSI-Werten von weniger als 15 % auf Werte über 70 % anzuheben [83].

Ziel nachfolgender Versuche war es daher zu prüfen, inwieweit dieses Verfahren auch dazu genutzt werden kann, die Proteinlöslichkeit der in dem entwickelten Verfahren anfallenden Produkte zu erhöhen. Das Versuchsfeld der ersten Versuchsreihe orientierte sich dabei an dem gemäß der Angaben von HOWARD et al. optimalen Parameterbereich.

Dabei wurde zunächst der optimale pH-Wert für die Proteinextraktion ermittelt. In der **Abb. 36** sind die Ergebnisse dargestellt, die bei pH 7, 8 und 9 erhalten wurden. Es ist zu sehen, dass in Abhängigkeit vom pH-Wert zwischen 65 und 74 % des Proteins extrahiert werden konnten, wobei der Anteil des extrahierten Proteins mit dem pH-Wert in Form einer linearen Funktion anstieg. Eine Anhebung des pH-Werts auf einen Wert von  $> 9$  ist in Kombination mit hoher Temperatur nur bedingt praktikabel, weil unter entsprechenden Bedingungen mit unerwünschten Reaktionen der Aminosäuren zu rechnen ist (Lysinoalanin-Bildung) [57].



1) bezogen auf die im Versuchsansatz enthaltenen Gesamtmasse an Protein

**Abb. 36:** Einfluss des pH-Werts auf das gelöste Protein

Die Modifizierungsparameter Temperatur und Scherzeit übten ebenfalls einen Einfluss auf die Löslichkeit des Proteins aus (**Tab. 23**). Der Anteil des gelösten Proteins stieg sowohl mit der Scherzeit als auch mit der Erhöhung der Temperatur an. Aufgrund des für diese Versuche gewählten größeren Versuchsansatzes im Vergleich zu den Untersuchungen bezüglich des pH-Werts, ergaben sich, trotz der höher gewählten Temperatur und der längeren Scherzeit, niedrigere Anteile an extrahiertem Protein, die zwischen 62 und 70 % der in der Lösung enthaltenen Gesamtmasse an Protein betrugen.

Bei einer Temperatur von 100°C und einer Scherzeit von 4 min wurden 70,7 % des Proteins in Lösung gebracht. Von diesem Proteinanteil waren bei einem pH-Wert von 4,5 ca. 95 % fällbar. Der Proteingehalt des Präzipitats betrug ca. 84,1 %. Daraus ergab sich, dass bezogen auf den Proteingehalt im Entölungsrückstand 65 % des Proteins als Präzipitat gewonnen

werden konnten. Darüber hinaus war der NSI des neutralisierten Präzipitats mit 97,4 % sehr hoch.

**Tab. 23:** Einfluss der Modifizierungsparameter auf den in Lösung gebrachten Anteil des Proteins

Temperatur [°C]	Scherzeit [min]	Gelöstes Protein [%] <sup>1)</sup>
80	4	62,1
80	5	63,1
80	6	65,6
90	4	67,6
100	4	70,7

Ultraturrax T50

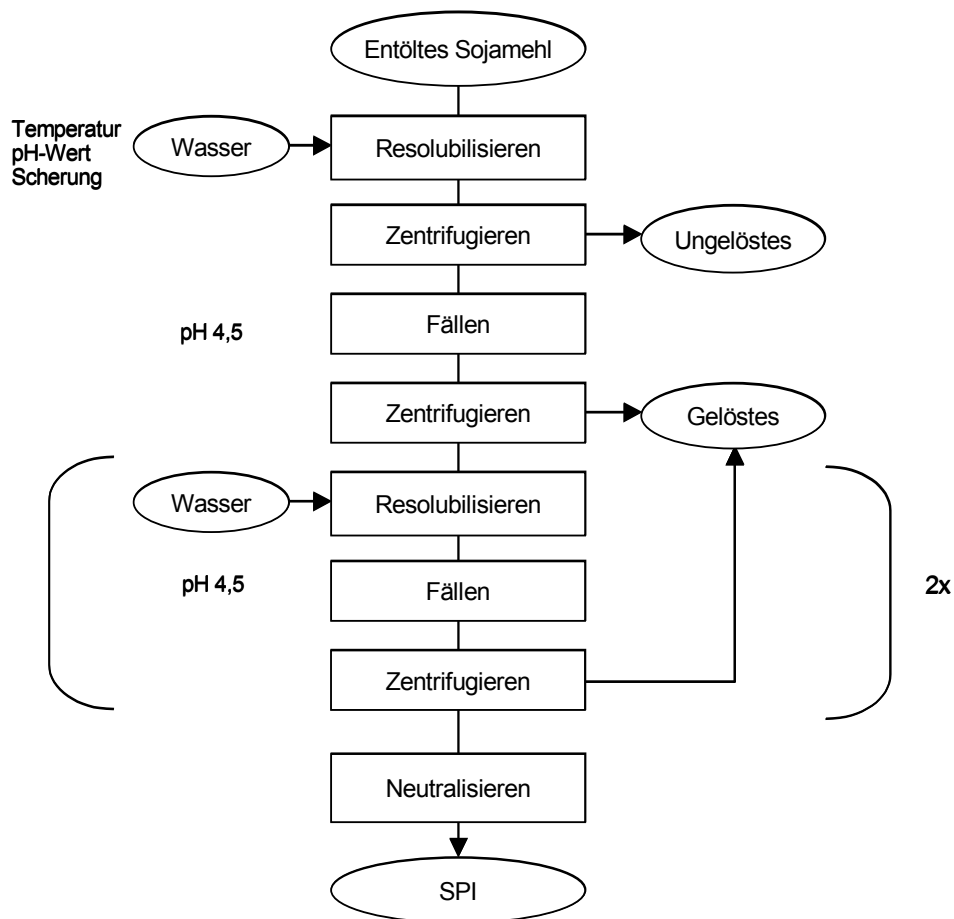
pH-Wert 8

1) bezogen auf die im Versuchsansatz enthaltene Gesamtmasse an Protein

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde in weiteren Versuchen untersucht, inwieweit der Proteingehalt der Produkte auf einen Wert von  $\geq 90$  % angehoben werden kann. Dies gelang durch zweimaliges Auswaschen des gefällten Proteins und anschließendem Fällern des Proteins bei einem pH-Wert von 4,5 (**Abb. 37**).

Mit dieser Vorgehensweise konnte ein Sojaproteinisolat hergestellt werden, welches mit einem Proteingehalt von 90 %, einem Ölgehalt von 0,6 % und einem NSI von  $> 90$  % dem konventionell hergestellten Sojaproteinisolat entspricht. Bezogen auf den Proteingehalt im Sojamehl wurde von dem nach der Entölung aus dem Entölungsrückstand in Lösung gebrachten Protein eine Ausbeute an Proteinisolat von ca. 50 % erreicht. Damit ist die Ausbeute etwas kleiner als im konventionellen Verfahren, welche ca. 62 % beträgt. Der Unterschied ergibt sich u.a. daraus, weil bei der Entölung mit dem hier entwickelten Verfahren ca. 5% des Proteins im Extrakt gelöst werden. Somit gelangen nur 95 % des im verarbeiteten Sojamehl vorhandenen Proteins in den Entölungsrückstand und können bei der Herstellung von SPI gewonnen werden.

Aus den Versuchen zur Herstellung von Isolaten geht außerdem hervor, dass das Optimum für das Lösen des Proteins durch die mechanisch-thermische Modifizierung noch nicht gefunden werden konnte. Durch die Variation der Verfahrensparameter, die in der Änderung der Temperatur und der Scherzeit bestehen könnten, ist somit ggf. eine weitere Steigerung der Proteinausbeute möglich. Hierzu wurden zunächst keine weiteren Versuche durchgeführt, da zunächst geklärt werden sollte, inwieweit die hergestellten Produkte bezüglich ihrer funktionellen Eigenschaften mit denen kommerzieller Sojaproteinprodukte vergleichbar sind (vgl. Kap. 4.11).



**Abb. 37:** Fließbild des Verfahrens zur Herstellung von Sojaproteinisolaten (SPI)

## 4.6 Erster Pilotversuch

Auf der Grundlage der im Rahmen der dargestellten Laborversuche erhaltenen Versuchsergebnisse sollte ein Pilotversuch durchgeführt werden, der zum Ziel hatte, das im Labormaßstab entwickelte Verfahren in den industriellen Produktionsmaßstab zu übertragen.

Zunächst wurde geprüft, inwieweit die im Labormaßstab festgestellten Optima bezüglich der Homogenisierparameter auch auf den im Rahmen der Pilotversuche zur Verfügung stehenden Homogenisator übertragbar waren. Dabei wurden Verfahrensparameter eingestellt, die sich im Rahmen der Laborversuche als optimal erwiesen hatten. Entsprechend wurde für die Herstellung der Maische 33 %-iges IPA verwendet und ein SL-Verhältnis von 1:3 gewählt. Die Maische wurde mit zwei HD-Durchgängen aufgeschlossen.

Entgegen den Erwartungen wurde unter den genannten Versuchsbedingungen eine unzureichende Separierung des Öls festgestellt (**Tab. 24**). Anders als in den Laborversuchen bildete sich zwischen der Ölphase und dem Extrakt eine stabile Emulsionsschicht, deren Volumen fast 25 % des separierten Ölvolumens entsprach. Daraus wurde abgeleitet, dass anders als mit dem für die Laborversuche eingesetzten Homogenisator eine zu starke Verkleinerung der Öltröpfchen erfolgte. Weiterführende Untersuchungen, die zum Ziel hatten, die Dicke der Emulsionsschicht zu reduzieren, zeigten, dass die Homogenisation der



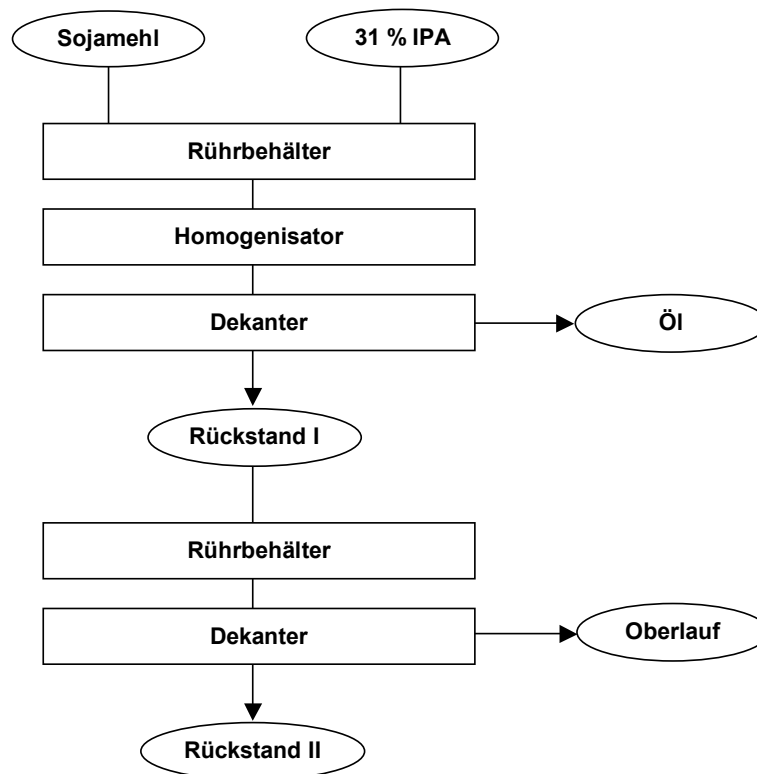
Maische mit zwei HD-Durchgängen die Bildung der Emulsion gegenüber der mit einem HD-Durchgang begünstigte. Darüber hinaus wurde bei zwei HD-Durchgängen auch weniger Öl als bei einem HD-Durchgang separiert. Diesbezüglich unterschieden sich die Versuchsergebnisse grundlegend von denen im Labormaßstab erhaltenen, welche einen umgekehrten Zusammenhang aufgezeigt hatten. Auch eine Verminderung des HD-Drucks von 200 auf 175 bar unterdrückte die Bildung einer Emulsion nicht. Wurde jedoch als wässrige Komponente Leitungswasser mit ca. 18°dH anstelle von destilliertem Wasser verwendet, wurde die Bildung der Emulsionsschicht praktisch vollständig unterbunden. Dieses Ergebnis wurde darauf zurückgeführt, dass durch die Anwesenheit von Kalziumionen die Löslichkeit bzw. das Emulgiervermögen der sojaeigenen Proteine herabgesetzt und damit die Stabilität der Öltröpfchen vermindert wurde.

**Tab. 24:** Versuchsergebnisse zur Optimierung der Hochdruckhomogenisation im Pilotmaßstab

IPA-Konz. [%]	Druck [bar]	HD- Durchgang	Wasser <sup>1)</sup>	Öl [ml x 10 <sup>-1</sup> ]	Emulsion [ml x 10 <sup>-1</sup> ]
33	200	2	D	5,0	1,2
33	200	1	D	6,2	1,2
33	175	1	D	6,2	1,2
33	225	1	D	5,0	0,6
33	225	2	D	Spuren	6,2
33	225	1	L	6,2	Spuren
33	225	2	L	kein Öl	8,7
35	200	1	L	6,2	1,2
31	200	1	L	7,5	Spuren

1) D = Destilliertes Wasser L = Leitungswasser

Auf der Grundlage dieser Versuchsergebnisse wurden zwei Versuche durchgeführt, in denen unter Verwendung von Leitungswasser sowie einer Homogenisierung der Maische mit nur einem HD-Durchgang die IPA-Konzentration gegenüber dem Vergleichsversuch um jeweils 2 % auf 31 bzw. 35 % verändert wurde. Es wurde festgestellt, dass im Falle der IPA-Konzentration von 31 % das im Rahmen dieser Optimierungsversuche beste Ergebnis erhalten wurde. Die Emulsionsbildung wurde praktisch vollständig unterdrückt und das separierte Ölvolumen gegenüber den bisher durchgeführten Versuchen von 0,5 bzw. 0,62 auf 0,75 ml erhöht. Für den folgenden Versuch, dessen Verfahrensablauf in der **Abb. 38** dargestellt ist, wurden daher entsprechende Versuchsbedingungen gewählt.



**Abb. 38:** Verfahrensfließbild des ersten Pilotversuchs zur Gewinnung eines Entölungsrückstands (Rückstand II) durch Dekantation des Öls aus der Maische

Der Versuch ergab, dass ein deutlich kleinerer Entölungsgrad als im Labormaßstab erzielt wurde. Der Ölgehalt im Entölungsrückstand betrug nach der zweiten Dekantation zwischen 6,6 und 8,8 % und war damit mehr als dreimal so groß wie der in den Laborversuchen erzielte (Tab. 25). Als Ursache wurde vermutet, dass die gewählten Homogenisierparameter hinsichtlich der Freisetzung und Separierung des Öls weniger geeignet waren als diejenigen der Laborversuche. Dies ergab sich insbesondere daraus, dass bereits die Ergebnisse der vorangegangenen Versuche deutlich von denen im Labormaßstab erzielten abwichen.

**Tab. 25:** Inhaltsstoffgehalt der im Versuch anfallenden Rückstände

Fraktion	Inhaltsstoffgehalt [%TS]	
	TS	Öl
RS I	$20,9 \pm 1,3$	$9,6 \pm 1,6$
RS II	$30,1 \pm 0,6$	$7,7 \pm 1,1$

Ein wichtiges Ziel dieses ersten Pilotversuches war es auch, erste Erkenntnisse hinsichtlich der produktionstechnischen Trocknung des Entölungsrückstands zu gewinnen. Für die Versuche wurde ein Mahltrockner (Ultrarotor) verwendet. Dies lag nahe, weil entsprechende Trockner in konventionellen Produktionsanlagen zur Herstellung von Sojaproteinprodukten bereits erfolgreich eingesetzt werden und diese somit für die Lösung des Trocknungsproblems potentiell geeignet sind [113]. Ein besonderer Vorteil dieser Trocknerbauart besteht darin,

dass sie die Trocknung des Produkts bei einer sehr kurzen Verweilzeit im Trockner ermöglichen, sodass damit der thermische Einfluss auf die Denaturierung des Proteins in Grenzen gehalten werden kann.

Bei der Trocknung mit dem Ultrarotor wurden zwei unterschiedliche Versuchseinstellungen gewählt, wobei die Temperatur der Abluft auf 70 und 100°C eingestellt wurde. Um einen problemlosen Einzug des Materials in den Trockner sicherzustellen, war es erforderlich, den Entölungsrückstand durch Abmischen mit trockenem Material in einen rieselfähigen Zustand zu überführen. Da zu diesem Versuchszeitpunkt noch keine ausreichende Menge an getrocknetem Entölungsrückstand zur Verfügung stand, wurde zu diesem Zweck Stärke verwendet. Hierzu wurde pro Kilogramm feuchtem Entölungsrückstand 0,63 kg Stärke eingesetzt, sodass der Proteingehalt der Mischung ca. 20 % betrug.

**Tab. 26:** *Einfluss der Trocknungstemperatur auf den Feuchtegehalt sowie den NSI der getrockneten Produkte im Vergleich zur Gefrier-trocknung*

T Abluft [°C]	Feuchtegehalt [%]	NSI [%]
70	7,8	47,1
100	6,0	41,2
Gefriertrocknung	1,7	35,9

Die Ergebnisse der Trocknungsversuche sind in der **Tab. 26** zusammengefasst. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass mit beiden Versuchseinstellungen das Produkt auf einen Restfeuchtegehalt getrocknet werden konnte, bei dem es stabil gelagert werden kann. Die Feuchtegehalte der getrockneten Produkte betrugen zwischen 6 und 7,8 %. Darüber hinaus ist zu sehen, dass die Proteinlöslichkeit unter Anwendung der höheren Trocknungstemperatur um ca. 6 % kleiner war als unter Anwendung der niedrigeren. Hieraus wird deutlich, dass im Hinblick auf einen weitestgehenden Erhalt der nativen Proteineigenschaften niedrige Trocknungstemperaturen zu wählen sind. Besonders interessant war in diesem Zusammenhang auch, dass die Proteinlöslichkeit beider ultrarotorgetrockneter Produkte größer war als diejenige eines entsprechenden gefriergetrockneten Produkts. Dieses Ergebnis stimmt mit Versuchsergebnissen überein, die bei ähnlichen Trocknungsversuchen mit Weizenkleber erhalten worden waren [114].

Ein weiteres bedeutendes Ergebnis, welches im Zusammenhang mit den Trocknungsversuchen erhalten wurde, ist, dass die mittels Ultrarotor getrockneten Proben nach einer Lagerzeit von 72 h geruchlich neutral waren, d.h. dass sensorisch kein IPA mehr wahrgenommen werden konnte. Damit konnte mit dieser Trocknungstechnik auch im Hinblick auf die sensorische Akzeptanz der Produkte eine wesentliche Voraussetzung erfüllt werden.

## 4.7 Technikumsversuche mit einem Hochdruckhomogenisator mit einer Leistung von 60 l/h

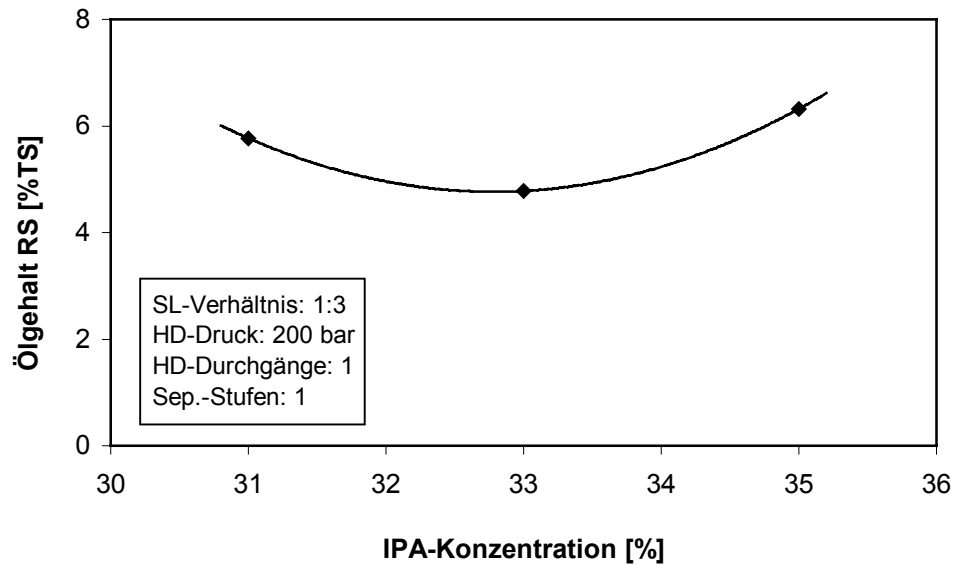
Der erste Pilotversuch zur Entölung des Sojamehls hatte gezeigt, dass eine Übertragung der Laborergebnisse in den prozesstechnischen Maßstab allein über eine Maßstabsvergrößerung nicht möglich war, weil eine Emulsionsbildung auftrat, die sich negativ auf die Entölung auswirkte. Die Emulsionsbildung konnte zwar im Verlauf des Versuchs stark zurückgedrängt werden, es blieb aber offenbar ein Teil des Öls als nicht separierbare Phase im Entölungsrückstand gebunden.

Da die Versuchsbedingungen bei den Laborversuchen und dem Pilotversuch mit Ausnahme der Baugröße des Homogenisators gleich waren, war anzunehmen, dass die Emulsionsbildung von der Art der Homogenisierwirkung verursacht wurde. Die Homogenisierung kommt sowohl in der Zerkleinerung des Zellmaterials als auch in der Verkleinerung der Öltröpfchen zum Ausdruck. Beide Mechanismen wirkten offenbar im Hinblick auf die Entölung einander entgegen. Im Labormaßstab konnte die Zerkleinerung des eingemaischten Sojamehls im Homogenisator so gelenkt werden, dass es ein Optimum zwischen der Zerkleinerung des Feststoffs und der damit verbundenen Freisetzung des Öls aus der Zellmatrix und der Verkleinerung der Öltröpfchen gibt, unter dem sie unter Koaleszenz aufrahmen und vom Feststoff separiert werden können.

Die Abgrenzung beider Einflussgrößen bzgl. des Erreichens eines maximalen Entölungsgrads war das Ziel der im Folgenden beschriebenen Versuche mit einem Hochdruckhomogenisator industrieller Baugröße. Zunächst konzentrierten sich die Entölungsversuche jedoch auf die Verwendung eines Hochdruckhomogenisators mit einer Leistung von ca. 60 l/h bei einem maximal einstellbaren Druck von 400 bar. Damit wurde die Übertragbarkeit von im Laborverfahren ermittelten Homogenisierparametern auf den Homogenisator mit höherer Leistung geprüft. Das eingebaute Homogenisierventil war mit dem des im Labor eingesetzten Homogenisators (LAB 60-15, TBSI, APV Gaulin) in Bezug auf seine Art und Größe identisch. Bei dem im Homogenisator eingebauten Ventil handelte es sich um ein sog. Flachventil.

### 4.7.1 Einfluss der Isopropanolkonzentration

Aus den Entölungsversuchen im Labormaßstab war bekannt, dass während der Entölung die IPA-Konzentration sowohl einen Einfluss auf die Bildung einer Emulsionsschicht ausübte als auch maßgeblich den Ölgehalt im Entölungsrückstand bestimmte. Während des ersten durchgeführten Pilotversuchs war außerdem festgestellt worden, dass es einen Zusammenhang zwischen der Art des verwendeten Hochdruckhomogenisators und der IPA-Konzentration gab, die für die maximal erreichbare Entölung notwendig war. In einer ersten Versuchsreihe wurde daher zunächst geprüft, inwieweit die im Labormaßstab ermittelte optimale IPA-Konzentration von 33 % für die Entölung des Sojamehls auch für diesen Homogenisator galt. Dazu wurden in Anlehnung an die Entölungsversuche im Labormaßstab drei Maischen mit einem SL-Verhältnis von 1:3 hergestellt und die Maischen in einem HD-Durchgang bei 200 bar aufgeschlossen. Die Abtrennung des Öls erfolgte in nur einer Separierungsstufe. Die IPA-Konzentration variierte zwischen 31 und 35 %.



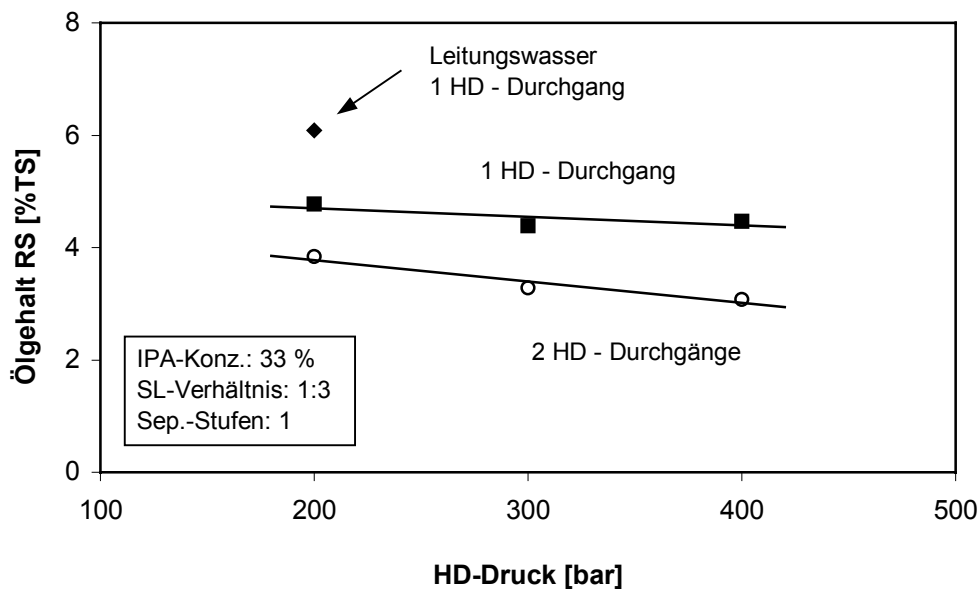
**Abb. 39:** Einfluss der IPA-Konzentration auf den Ölgehalt im Entölungsrückstand (RS)

In der **Abb. 39** sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Es ist zu sehen, dass bei einer IPA-Konzentration von 33 % der Ölgehalt im Entölungsrückstand am kleinsten war. Bei einer IPA-Konzentration von 35 % war im Gegensatz zu den Konzentrationen von 31 und 33 % eine leichte Emulsionsschicht erkennbar. Damit konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse, die mit dem bisher verwendeten Homogenisator erhalten worden waren, auf den Homogenisator mit höherer Leistung in Bezug auf die optimale IPA-Konzentration für die maximale Entölung des Sojamehls übertragbar waren. Für die folgenden Entölungsversuche wurde daher eine IPA-Konzentration von 33 % gewählt.

#### 4.7.2 Einfluss unterschiedlicher Verfahrensparameter

In den Laborversuchen konnte der Zusammenhang zwischen dem Entölungsgrad und dem gewählten Homogenisierdruck aufgezeigt werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass zwei HD-Durchgänge gegenüber einem HD-Durchgang von Vorteil für die Entölung des Sojamehls waren. Ziel weiterführender Untersuchungen war es daher, diese Ergebnisse mit dem eingesetzten Homogenisator zu überprüfen. Dafür wurden Maischen analog der o.g. Zusammensetzung bei Drücken von 200, 300 und 400 bar mit ein und zwei HD-Durchgängen aufgeschlossen. Die Ölabtrennung erfolgte dabei zur Verringerung des Versuchsaufwands in nur einer Separierungsstufe. Wie in der **Abb. 40** zu sehen ist, war der Ölgehalt im Entölungsrückstand sowohl bei einem als auch bei zwei HD-Durchgängen relativ unabhängig vom gewählten Homogenisierdruck. Diese Ergebnisse stehen damit im Gegensatz zu den im Laborverfahren erhaltenen, die zeigten, dass das Optimum für die Entölung bei 200 bar lag und eine Steigerung des Drucks über diesen Wert hinaus zu deutlich höheren Restölgehalten führte. Eine Erklärung für diese unterschiedlichen Ergebnisse konnte bisher nicht gefunden werden. Wie auch im Labormaßstab gezeigt werden konnte, führten auch hier zwei HD-Durchgänge generell zu höheren Entölungsgraden als ein HD-Durchgang. Der Unterschied betrug dabei in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck 1 bis 1,5 %.

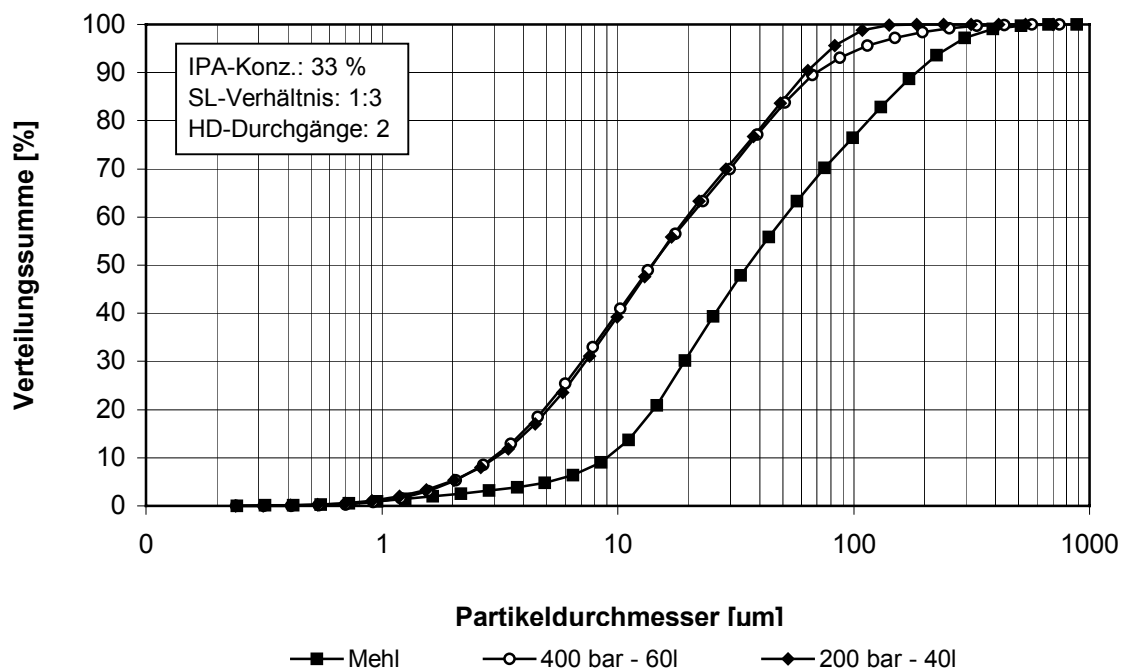
Im Hinblick auf die Umsetzung des entwickelten Verfahrens in den industriellen Maßstab wurde anstelle des bisher in den Labor- und Technikumsversuchen verwendeten entmineralisierten Wassers, Leitungswasser für die Verdünnung des IPA verwendet. In **Abb. 39** ist ein Beispiel für den Restölgehalt dargestellt, welcher unter der Verwendung von Leitungswasser im Gegensatz zu destilliertem Wasser bei der Homogenisierung mit 200 bar erhalten wurde. Wie auch in weiteren Versuchen bestätigt werden konnte, war der Ölgehalt bei der Anwendung von Leitungswasser gegenüber entmineralisiertem Wasser leicht erhöht. Der Unterschied betrug dabei im Durchschnitt ca. 1,5 %. Trotz des etwas niedrigeren Entölungsgrads unter Verwendung des Leitungswassers wurde dieses in allen folgenden Versuchen verwendet, da davon auszugehen war, dass im Hinblick auf eine Umsetzung des Verfahrens in den industriellen Maßstab, in industriellen Anlagen Leitungswasser verwendet werden würde.



**Abb. 40:** Einfluss des Homogenisierdrucks (HD-Druck) und der Homogenisierungsdurchgänge (HD-Durchgänge) auf den Ölgehalt im Entölungsrückstand (RS)

Eine weitere Verminderung des Ölgehalts wurde erzielt, wenn analog zu den Entölungsversuchen des Vorläuferprojekts eine zweistufige Separierung des Öls erfolgte. Im Falle einer Homogenisation mit zwei HD-Durchgängen bei 200 bar wurde durch eine entsprechende Vorgehensweise der Restölgehalt gegenüber einer einstufigen Ölseparierung auf ca. 3 % gesenkt.

In der **Abb. 41** ist anhand der Verteilungssumme dargestellt, dass die Partikelgrößenverteilung des Entölungsrückstands, der nach der Homogenisierung bei 400 bar mit dem hier verwendeten Homogenisator nahezu identisch zu der Partikelgrößenverteilung war, welche nach der Homogenisierung bei 200 bar mit dem Homogenisator des Laborverfahrens (40 l) erhalten worden war. Dies spiegelt sich auch in dem nahezu gleichen Restölgehalt wieder, welcher im Fall des hier verwendeten Homogenisators ca. 3,1 % und des im Labormaßstab verwendeten Homogenisators ca. 3,7 % betrug. Als Vergleich ist die Partikelgrößenverteilung des verwendeten Mehls dargestellt.



**Abb. 41:** Einfluss des bei der Entölung verwendeten Homogenisators auf die Partikelgrößenverteilung der erhaltenen Entölungsrückstände

Mit den bisher durchgeführten Versuchen konnte gezeigt werden, dass die mit dem eingesetzten Homogenisator erhaltenen Ergebnisse nahezu gleich zu denen im Labormaßstab erhaltenen bezüglich der Entölbarkeit des Sojamehls waren. Dies ist wahrscheinlich auf die nahezu gleiche Leistung der eingesetzten Homogenisatoren sowie deren gleiche Homogenisierungswirkung aufgrund des identischen Homogenisierventils zurückzuführen. Aufgrund der im Vergleich zu industriell eingesetzten Homogenisatoren zu geringen Leistung des Homogenisators wurden mit diesem keine weiteren Optimierungsversuche bezüglich der Verringerung des Ölgehalts im Entölungsrückstand durchgeführt. Die weiteren Versuche richteten sich lediglich auf die Trennung der homogenisierten Maische mit Hilfe eines Labordekanter anstelle einer Becherzentrifuge, welche im Folgenden beschrieben werden.

#### 4.7.3 Versuche unter Verwendung eines Labor-Dekanter

In den bisher durchgeführten Versuchen wurde die nach der Homogenisation aufgeschlossene Maische mit Hilfe einer Becherzentrifuge in die Fraktionen Ölphase, Extrakt und Entölungsrückstand getrennt. Becherzentrifugen sind zwar gut geeignet, die grundlegenden Zusammenhänge zwischen den untersuchten Verfahrensparametern und der Entölbarkeit des Sojamehls aufzuzeigen, im Hinblick auf eine Umsetzung des Verfahrens in den industriellen Maßstab mussten jedoch Trenntechniken angewendet werden, die auch großtechnisch eingesetzt werden können. In der folgenden Versuchsreihe wurde deshalb die Trennung der Maische mit Hilfe eines Dekanter untersucht. Damit die Versuche mit möglichst geringem Materialeinsatz durchgeführt werden konnten, wurde ein Labor-Dekanter (MZD 003, Lemitec) eingesetzt.

Zur Optimierung der Trennung mittels Labor-Dekanter wurden acht verschiedene Versuche durchgeführt. Dabei wurde die Wirkung der Verwendung von Überlaufwehren mit unterschiedlichen Innendurchmessern, die Variation der Drehzahl der Trommel und des Zulaufstroms der Maische auf die Zusammensetzung der anfallenden Fraktionen untersucht. Ziel der Versuche war es, die Trennung mit dem Labor-Dekanter so zu optimieren, dass die erhaltenen Feststoffe einen möglichst niedrigen Restöl- und hohen Proteingehalt bei gleichzeitig hohem Trockensubstanzgehalt aufweisen würden. Dazu wurde die Maische mit dem Dekanter in die Phasen Oberlauf (OL) und Rückstand (RS) getrennt.

Bei dem Labor-Dekanter können drei verschiedene Überlaufwehre mit Innendurchmessern von 36, 38 und 42 mm eingesetzt werden. Damit der Versuchsaufwand begrenzt werden konnte, wurde in den Versuchen das Überlaufwehr mit dem größten Innendurchmesser und das mit dem kleinsten verwendet. Aus dem gleichen Grund wurden auch nur zwei unterschiedliche Trommeldrehzahlen und zwei unterschiedliche Masseströme des Zulaufs eingestellt. Die Auswahl der Versuchsparameter erfolgte dabei so, dass damit die Ober- und die Untergrenze des jeweiligen Parameters eingestellt wurde. So wurde u.a. die maximal zulässige Trommeldrehzahl des Labor-Dekanters von 10.000 U/min (entspricht 3000·g im Abstand von 18 mm von der Trommelachse) und eine deutlich geringere von nur 6000 U/min (entspricht 1000·g im Abstand von 18 mm von der Trommelachse) gewählt und der kleinste noch praktikable Massestrom von 10 kg/h eingestellt. Die Differenzdrehzahl zwischen der Trommel und der Schnecke betrug bei den Versuchen mit der Drehzahl von 10.000 U/min 26 U/min und bei der Drehzahl von 6000 U/min 15 U/min. Der dazu aufgestellte Versuchsplan ist in der **Tab. 27** dargestellt.

In allen durchgeführten Versuchen wurde eine Maische mit einem SL-Verhältnis von 1:3 und einer IPA-Konzentration von 33 % hergestellt. Diese wurde bei einem Druck von 200 bar aufgeschlossen und anschließend mit Hilfe einer Schlauchpumpe in den Dekanter gefördert und dort dekantiert. Der dabei anfallende Oberlauf wurde in einer Becherzentrifuge zentrifugiert, um diesen hinsichtlich seiner Trennbarkeit in Ölphase und Extrakt und sich möglicherweise bildender Emulsionen zu untersuchen.

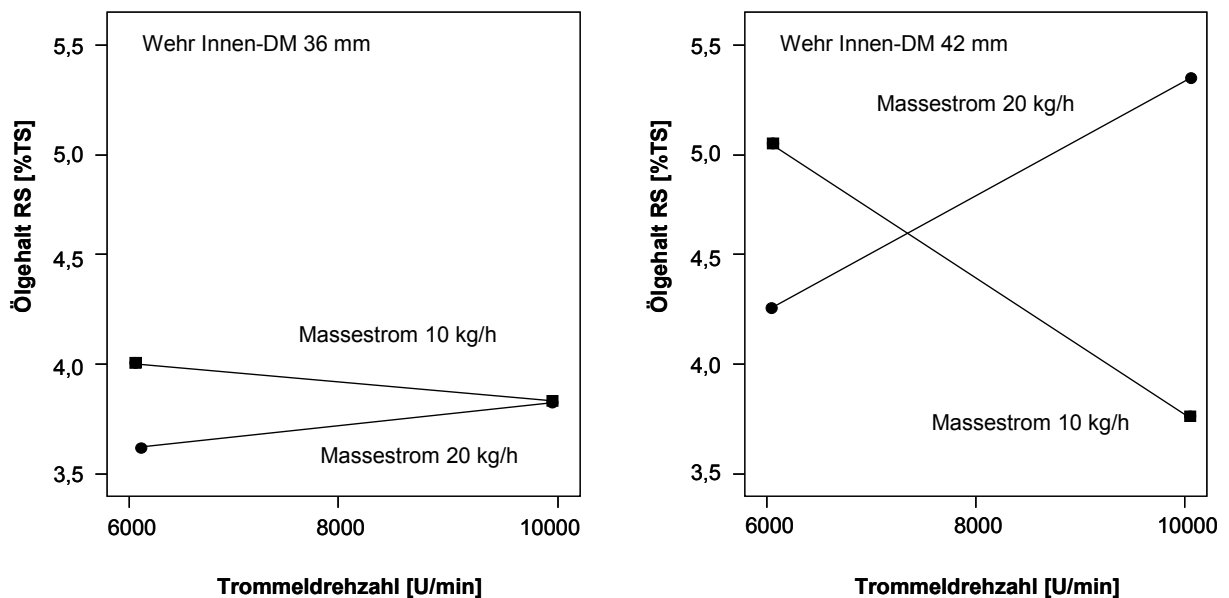
**Tab. 27:** Parameter der mit dem Labor-Dekanter durchgeführten Versuche

Versuch	Innendurchmesser Überlaufwehr [mm]	Massestrom Zulauf [kg/h]	Drehzahl der Trommel [U/min]
1	42	10	6.000
2	42	10	10.000
3	42	20	6.000
4	42	20	10.000
5	36	10	6.000
6	36	10	10.000
7	36	20	6.000
8	36	20	10.000



Die analytische Charakterisierung der Feststoffphase und des Oberlaufs ist nachstehend in den **Abb. 42** und **43** dargestellt. Dabei werden die Versuche mit einem Überlaufwehr von 36 mm Innendurchmesser und mit 42 mm aus Gründen der Übersichtlichkeit nebeneinander in unterschiedlichen Diagrammen dargestellt. In den Abbildungen ist der Einfluss der Drehzahl der Trommel und des Massestroms der Maische bei unterschiedlichen Überlaufwehren auf den Ölgehalt und den Trockensubstanzgehalt im Entölungsrückstand dargestellt.

In der **Abb. 42** ist zu sehen, dass in den Versuchen der Ölgehalt im Entölungsrückstand zwischen 3,7 und 5,3 % variierte, womit der Unterschied der Ölgehalte innerhalb der Versuche maximal 1,6 % betrug. Aus der Abbildung wird deutlich, dass im Hinblick auf die Einstellung eines möglichst geringen Ölgehalts im Rückstand, es von Vorteil ist, eine möglichst hohe Trommeldrehzahl bei möglichst geringem Massestrom der zulaufenden Maische zu wählen. Es zeigte sich des Weiteren, dass die mit dem 36 mm Innendurchmesser Überlaufwehr erhaltenen Feststoffe einen etwas geringeren Ölgehalt aufwiesen als die, die mit dem 42 mm Überlaufwehr erhalten wurden. Die erhaltenen Ergebnisse spiegeln sich auch im Ölgehalt des Oberlaufs wieder, bei dem der Ölgehalt mit höherer Trommeldrehzahl und kleinerem Massestrom am größten war (53,8 %). Bis auf einen Wert lagen die Ölgehalte des Oberlaufs mit dem 36 mm Wehr über denen, die mit dem 42 mm Wehr erhalten wurden.



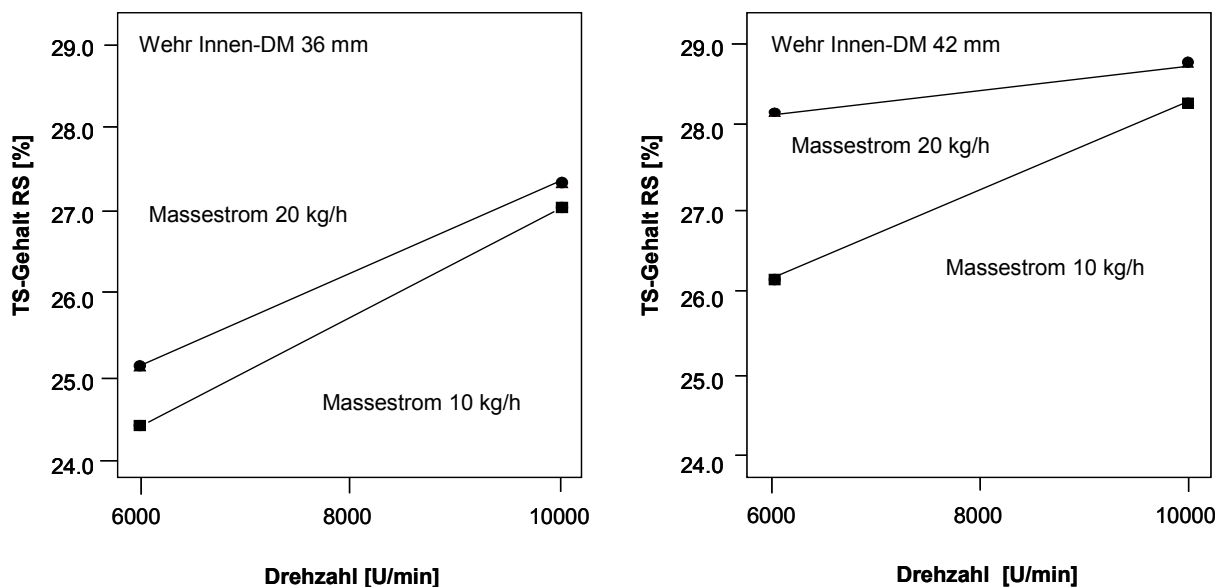
**Abb. 42:** Einfluss der Trommeldrehzahl, des Massestroms des Zulaufs und des Überlaufwehr-Innendurchmessers (Wehr Innen-DM) auf den Ölgehalt im Entölungsrückstand (RS)

Die Versuche zeigten auch, dass unter Verwendung des Labor-Dekanter eine höhere Entölung erzielt wurde, als unter vergleichbaren Bedingungen unter Verwendung der Becherzentrifuge (HD-Druck: 200 bar). Der Ölgehalt im Entölungsrückstand betrug im Fall der Verwendung der Becherzentrifuge ca. 6 % (vgl. **Abb. 40**) und war somit um bis zu 2 % höher als unter Verwendung des Labor-Dekanter. Die Ursache für diesen Unterschied liegt darin begründet, dass durch die Scherbeanspruchung der Maische im Dekanter, die bei der Becherzentrifuge fehlt, die Freisetzung des Öls begünstigt wurde.

In der **Abb. 43** ist der Einfluss der Verfahrensparameter auf den Trockensubstanzgehalt der Entölungsrückstände dargestellt. Es zeigte sich, dass der Trockensubstanzgehalt der Rückstände bei gleicher Trommeldrehzahl und gleichem Massestrom bei denen, die mit dem 42 mm Innendurchmesser Überlaufwehr erhalten wurden, größer waren als diejenigen, die mit dem 36 mm Wehr erhalten wurden. Der Unterschied betrug dabei maximal 3 %.

Der niedrigere Trockensubstanzgehalt der Rückstände, die mit dem 36 mm Wehr erhalten wurden, liegt darin begründet, dass bei kleinerem Innendurchmesser des Überlaufwehrs, sich eine kürzere Trockenzone im Dekanter und eine lange Klärzone ergibt, die einerseits, wie bereits oben dargestellt, zwar zu einer effizienteren Abtrennung des Öls führte, andererseits jedoch eine weniger effiziente Konzentrierung der Feststoffe zur Folge hatte.

Die Bewertung der Versuche ergab schließlich, dass das Optimum für das Trennen der Maische mit Hilfe des Labor-Dekanter bei einer Trommeldrehzahl von 10.000 U/min, einem Zulauf-Massestrom von 10 kg/h und einem Überlaufwehr mit einem Innendurchmesser von 36 mm lag (Versuch 6 des Versuchsplans).



**Abb. 43:** Einfluss der Trommeldrehzahl, des Massestroms des Zulaufs und des Überlaufwehr-Innendurchmessers (Wehr Innen-DM) auf den Trockensubstanzgehalt (TS-Gehalt) im Entölungsrückstand (RS)

Wie bereits erwähnt, wurden die erhaltenen Oberläufe der Versuche in einer Becherzentrifuge zentrifugiert. Dabei ergaben sich in allen Fällen drei Phasen: die Ölphase, der Extrakt und ein Teil des in den Oberlauf gelangten Feststoffes. In keinem der Versuche trat eine Emulsionsbildung auf, sodass sich im Hinblick auf die Trennung der Maische mittels Dekanter auch aus dieser Sicht keine Probleme ergaben.

Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse sollte abschließend in einem Versuch der Einfluss der Verwendung unterschiedlicher Differenzdrehzahlen zwischen der Trommel und der Schnecke des Dekaners auf die Trennung der Maische aufgezeigt werden. Dafür wurden die für die Trennung der Maische optimalen Dekantierparameter eingestellt: Innendurchmesser Überlaufwehr: 36 mm, Zulauf 10 kg/h, Trommeldrehzahl: 10.000 U/min. Die

Maische wurde entsprechend der oben aufgeführten Zusammensetzung hergestellt und im Homogenisator aufgeschlossen. Abweichend davon wurde die Maische zweimalig bei 200 bar im Homogenisator LAB 60-15TBSI, APV Gaulin aufgeschlossen. Im ersten Versuch wurde wie bei den zuvor durchgeführten Versuchen eine Differenzdrehzahl von 26 U/min und im zweiten Versuch eine Differenzdrehzahl von 61 U/min eingestellt. Vergleichend dazu wurde in beiden Versuchen ein Aliquot der aufgeschlossenen Maische in der Becherzentrifuge in die Phasen Feststoff, Extrakt und Ölphase getrennt, um damit den Unterschied zwischen den beiden Trenntechniken aufzuzeigen. In der **Tab. 28** sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt.

Wie auch in den zuvor durchgeführten Versuchen fiel im Fall der Anwendung des Dekanters mit einer Differenzdrehzahl von 26 U/min der Ölgehalt im Entölungsrückstand gegenüber der Becherzentrifuge kleiner aus. Der Unterschied betrug dabei ca. 1 %. Im Fall der Anwendung einer Differenzdrehzahl von 61 U/min war jedoch der Unterschied vernachlässigbar. Es kam hinzu, dass der Restölgehalt bei 61 U/min um 0,6 % größer als bei 26 U/min war. Die Ursache für diesen Unterschied könnte ggf. darin begründet liegen, dass in Folge der schnelleren Förderung des Feststoffs durch die erhöhte Differenzdrehzahl eine weniger effektive Abtrennung des Öls erfolgt war, welches somit im Feststoff verblieb. Der Vergleich der Trockensubstanzgehalte der erhaltenen Feststoffe zeigt, dass die hohe Differenzdrehzahl zu einem deutlich feuchteren Feststoff führte als die niedrige. Mit diesen Versuchen konnte somit gezeigt werden, dass im Hinblick auf die Zielsetzung eine niedrige Differenzdrehzahl von Vorteil ist.

**Tab. 28:** Einfluss der Differenzdrehzahl auf den Öl- und Trockensubstanzgehalt (TS) im Rückstand (RS) und Vergleich mit dem Ölgehalt im Feststoff (FS) nach der Trennung in der Becherzentrifuge

Differenzdrehzahl [U/min]	TS-Gehalt RS [%TS]	Ölgehalt RS [%TS]	Ölgehalt FS [%TS]
26	26,8	2,3	3,4
61	24,0	2,9	3,0

Abschließend kann somit festgestellt werden, dass die Verwendung des Labor-Dekanters für eine weitreichende Entölung von Vorteil war, da die Scherbeanspruchung des Feststoffs auf dem Förderweg eine Freisetzung des Öls und der im Vergleich zur Becherzentrifuge kürzere Absetzweg eine Abtrennung des Öls begünstigten. Für die Abtrennung des freigesetzten Öls war dabei eine hohe Drehzahl der Trommel bei gleichzeitig kleinem Massestrom von Vorteil. Die Verwendung des Überlaufwehrs mit dem kleinen Innendurchmesser wirkte sich außerdem positiv auf den Anteil des Öls im Oberlauf aus, da mehr Feststoff auf der Feststoffseite verblieb und dort ausgetragen wurde. Eine Differenzdrehzahl von 26 U/min war dabei für die Einstellung eines möglichst kleinen Ölgehalts im Feststoff gegenüber einer Differenzdrehzahl von 61 U/min von Vorteil.

## 4.8 Technikumsversuche mit einem Hochdruckhomogenisator mit einer Leistung von 300 l/h

In den folgenden Versuchen wurde ein in der Industrie einsetzbarer Hochdruckhomogenisator (NS3006H, Niro Soavi) verwendet. Dieser war mit dem während des ersten Pilotversuchs eingesetzten bezüglich seiner Leistung identisch. Die Leistung betrug ca. 300 l/h und der maximal einstellbare Homogenisierdruck ca. 350 bar.

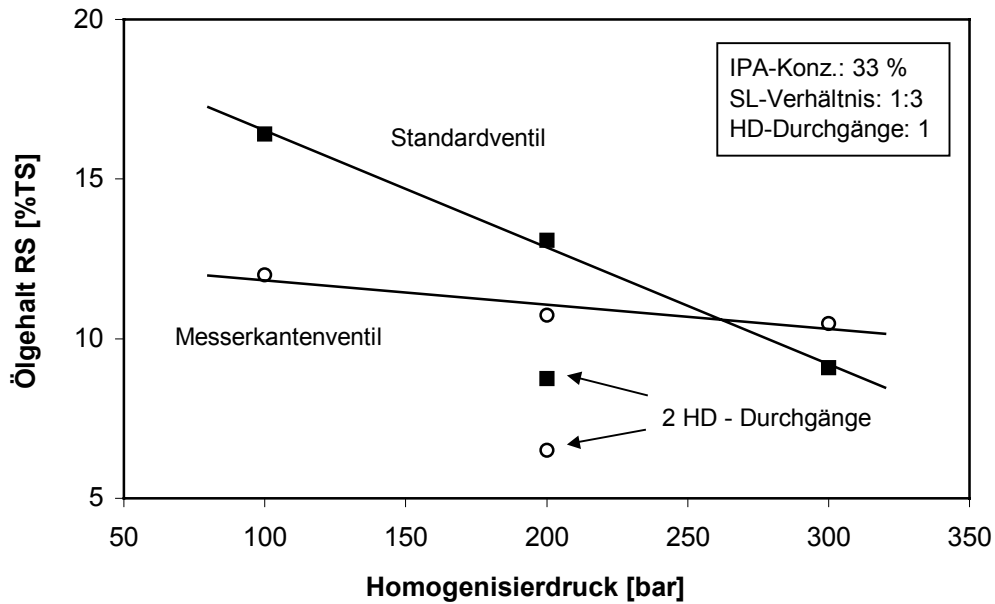
### 4.8.1 Einfluss der Art des Homogenisierventils

Auf eine Überprüfung der optimalen IPA-Konzentration zur Entölung wurde aufgrund der bisher erhaltenen Ergebnisse verzichtet und in den folgenden Versuchen mit einer IPA-Konzentration von 33 % gearbeitet. In allen im Folgenden beschriebenen Versuchen zeigte sich, dass entgegen der Erwartungen in keinem der Versuche eine Emulsionsbildung bei der Entölung auftrat. Die Ursache dafür, dass während des ersten Pilotversuchs eine Emulsionsbildung bei der Entölung mit einem Homogenisator mit einer Leistung von 300 l/h aufgetreten war, wurde erst mit den in Kap. 4.9 beschriebenen Pilotversuchen gefunden.

Die Entölungsversuche im ersten Pilotversuch hatten außerdem gezeigt, dass der erhaltene Ölgehalt im Entölungsrückstand deutlich über dem lag, der im Labormaßstab erhalten worden war. Die folgenden Untersuchungen richteten sich deshalb auf die Einstellung eines möglichst niedrigen Ölgehalts im Entölungsrückstand, der wie im Laborverfahren einen Wert von  $< 2\%$  aufweisen sollte, um damit die Voraussetzung für die Herstellung von Proteinprodukten im industriellen Maßstab aus dem entölten Rückstand zu schaffen.

In der mit diesem Hochdruckhomogenisator durchgeführten ersten Versuchsreihe wurde in Anlehnung an vorherige Versuche der Einfluss des Homogenisierdrucks auf die Entölung untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss unterschiedlicher Homogenisierventile auf die Entölung untersucht, da bekannt ist, dass von der Art des Homogenisierventils ein großer Einfluss auf das Homogenisierergebnis ausgeht [102-109,115,116]. Neben dem in diesem Homogenisator üblicherweise eingesetzten Standardventil wurde ein sog. Messerkantenventil eingesetzt, welches speziell für den Zellaufschluss entwickelt worden ist [103]. Das Standardventil war ein sog. Flachventil, welches in den zuvor verwendeten Hochdruckhomogenisatoren mit 40 bzw. 60 l/h Leistung ebenfalls als Standardventil eingebaut war.

Für die ersten Versuche mit dem Homogenisator industrieller Baugröße wurde eine Maische hergestellt, die der angegebenen Zusammensetzung entsprach (**Abb. 44**). Die Maische wurde bei unterschiedlichen HD-Drücken und mit den unterschiedlichen Homogenisierventilen aufgeschlossen. Die aufgeschlossene Maische wurde anschließend mit einer Becherzentrifuge in die Phasen Öl, Extrakt und Entölungsrückstand getrennt.

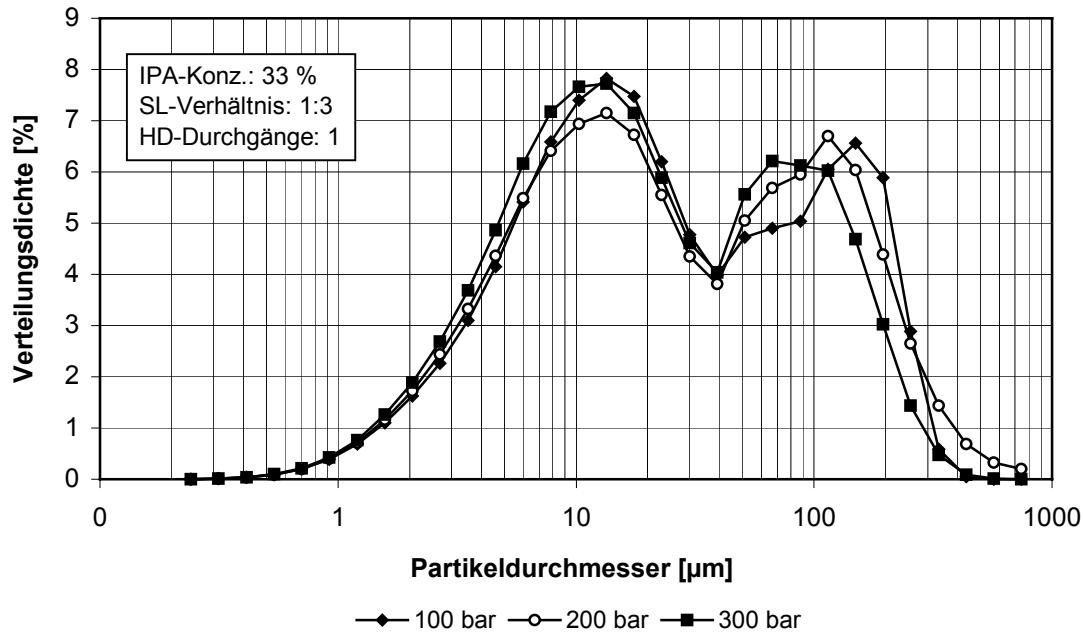


**Abb. 44:** Einfluss des Homogenisierdrucks, der Anzahl der Homogenisierungsdurchgänge (HD-Durchgänge) und der Art des eingesetzten Homogenisierventils auf den Ölgehalt im Entölungsrückstand (RS)

In der **Abb. 44** ist zu sehen, dass das Messerkantenventil bei HD-Drücken von 100 und 200 bar bei einem HD-Durchgang zu niedrigeren Ölgehalten im Entölungsrückstand führte als das Standardventil. Der Unterschied betrug dabei in Abhängigkeit vom Druck 2 bis 4,5 %. Bei einem HD-Druck von 300 bar führte hingegen die Anwendung des Standardventils zu einem niedrigeren Ölgehalt im Entölungsrückstand als die Anwendung des Messerkantenventils. Der Unterschied betrug jedoch lediglich ca. 1,2 %. Die Ergebnisse zeigen, dass es im Sinne der Zielstellung von Vorteil war, im Druckbereich von 100 und 200 bar das Messerkantenventil zu verwenden, weil damit ein höherer Aufschlussgrad als mit dem Standardventil erzielt werden konnte. Bei einem HD-Druck von 300 bar war dieser Vorteil des Messerkantenventils gegenüber dem Standardventil jedoch aufgehoben.

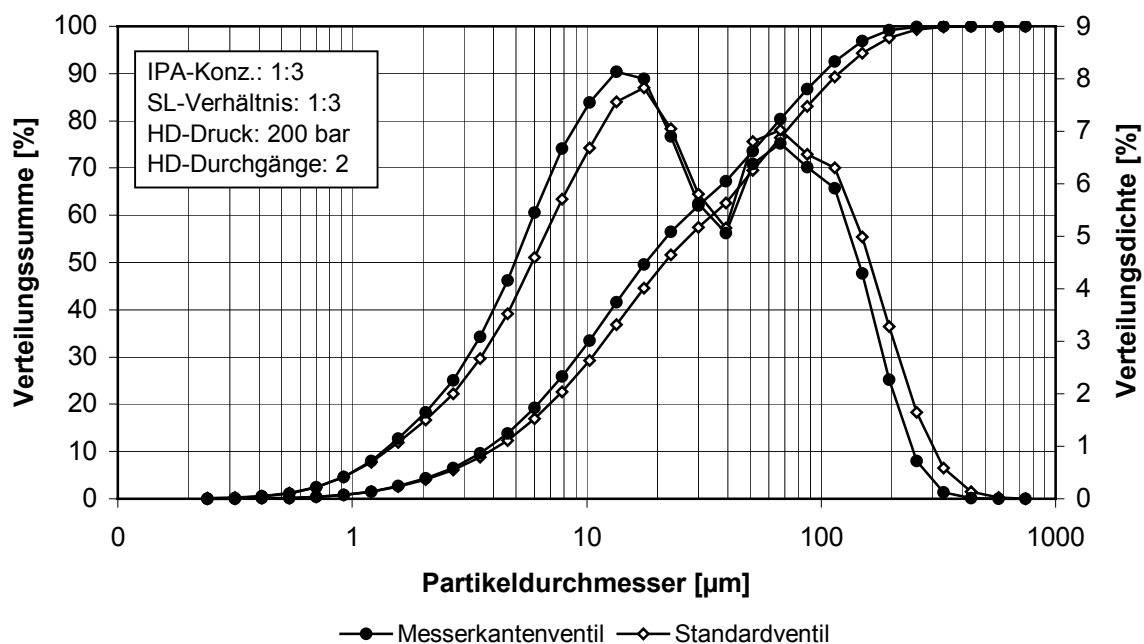
Wie bereits gezeigt werden konnte, führte auch mit diesem Homogenisator die Entölung nach zwei HD-Durchgängen zu kleineren Restölgehalten als nach einem HD-Durchgang. Dies galt sowohl unter der Anwendung des Standard- als auch des Messerkantenventils. Die Homogenisierung mit dem Messerkantenventil führte bei einem Druck von 200 bar nach zwei HD-Durchgängen zu einem Restölgehalt von ca. 6,5 %, während er sich unter den gleichen Bedingungen bei der Anwendung des Standardventils bei 8,7 % einstellte.

Es zeigte sich auch, dass im Gegensatz zum Standardventil unter Anwendung des Messerkantenventils bei den angewendeten Drücken von 100, 200 und 300 bar die Abweichung der Ölgehalte der Entölungsrückstände nur ca. 1,5 % betrug. Somit war der Restölgehalt relativ unabhängig vom angewendeten HD-Druck. Dieses Ergebnis wurde durch die Messung der Partikelgrößen der Entölungsrückstände belegt, welche für die HD-Drücke von 100, 200 und 300 bar eine nahezu gleiche Verteilung aufwiesen. Allerdings nahm die Partikelgröße mit steigenden HD-Druck leicht ab (**Abb. 45**).



**Abb. 45:** Einfluss des Homogenisierdrucks beim Einsatz des Messerkantenventils auf die Partikelgrößenverteilung der Entölungsrückstände

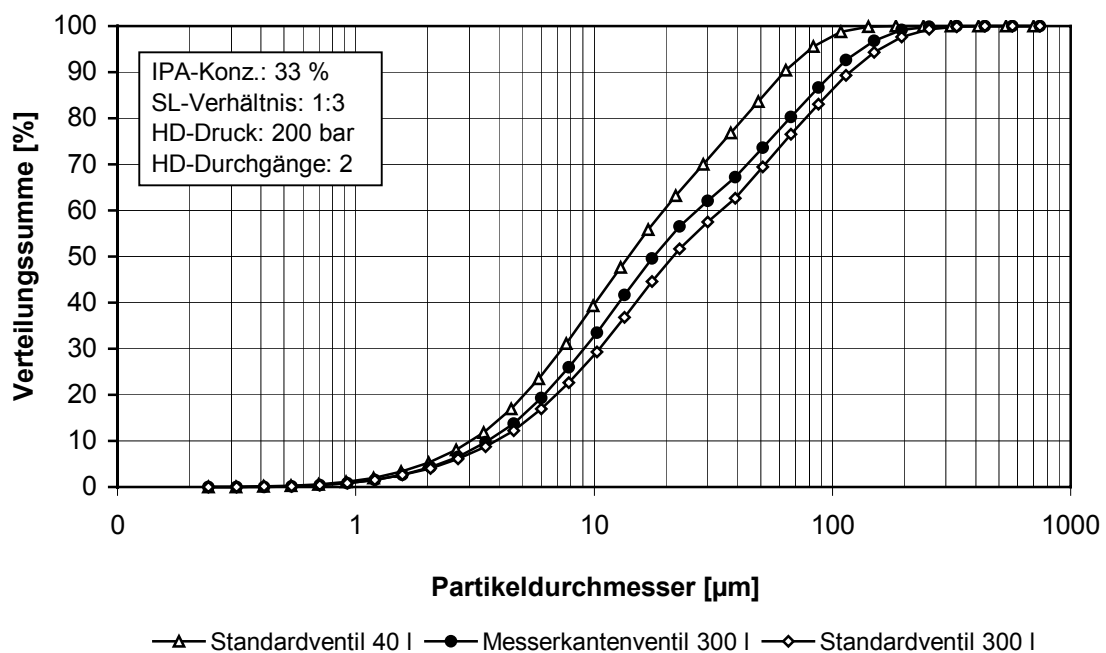
Anhand von Messungen der Partikelgrößenverteilungen der Entölungsrückstände konnte der bereits während der Laborversuche gezeigte Zusammenhang zwischen dem Zellaufschluss- und dem erzielten Entölungsgrad aufgezeigt werden. So waren die Partikelgrößen, welche nach der Homogenisierung bei 200 bar mit zwei HD-Durchgängen mit dem Messerkantenventil erhalten wurden, kleiner als die mit dem Standardventil (Abb. 46). Dies erklärt wahrscheinlich den etwas kleineren Entölungsgrad unter Anwendung des Standardventils (vgl. Abb. 44).



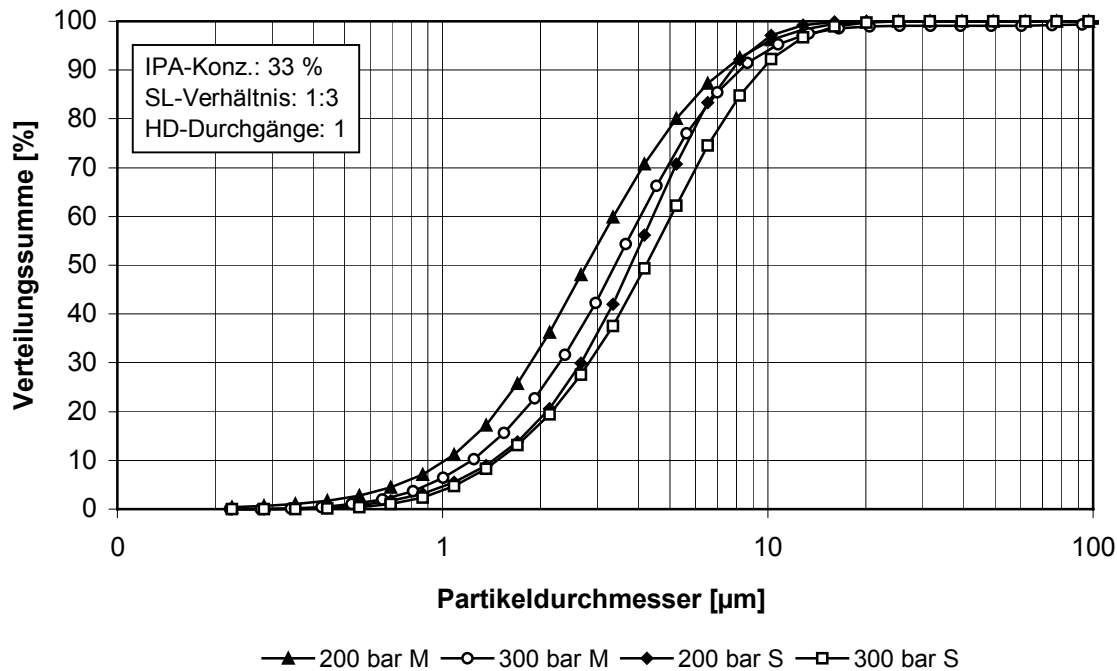
**Abb. 46:** Einfluss der Art Homogenisierventils auf die Partikelgrößenverteilung der Entölungsrückstände

Mit dem im Labormaßstab eingesetzten Homogenisator mit einer Leistung von 40 l/h betrug unter gleichen Homogenisierungsbedingungen der Restölgehalt unter Anwendung des Standardventils ca. 4,7 %. Daraus errechnet sich zwischen den Homogenisatoren unterschiedlicher Leistung ein Unterschied im Ölgehalt der Entölungsrückstände von ca. 4 %. In der **Abb. 47** ist anhand der Verteilungssummenkurve der Partikelgrößen der Entölungsrückstände, welche die Wirkung der Homogenisierung der Maischen mit den Homogenisatoren unterschiedlicher Leistung unter sonst gleichen Homogenisierungsbedingungen wiedergeben, zu erkennen, dass mit dem Homogenisator kleinerer Leistung ein größerer Zellaufschlussgrad erzielt wurde als mit dem größerer Leistung. Das galt sowohl für das Messerkanten- als auch das Standardventil.

Wie bei den Laborversuchen bereits anhand der Messung der Öltröpfchengrößenverteilung gezeigt werden konnte, nahm die Öltröpfchengröße der homogenisierten Maische mit steigendem HD-Druck zu. Aus der **Abb. 48** kann entnommen werden, dass die Partikelgröße der Öltröpfchen, sowohl unter Anwendung des Standard- als auch des Messerkantenventils, bei einem Druck von 200 bar auf 300 bar zugenommen hatte. Das Messerkantenventil führte dabei insgesamt zu kleineren Öltröpfchen als das Standardventil.



**Abb. 47:** Einfluss des bei der Entölung verwendeten Homogenisators auf die Partikelgrößenverteilung der erhaltenen Entölungsrückstände



**Abb. 48:** Einfluss des Homogenisierdrucks und des Homogenisierventils auf die Partikelgrößenverteilung der Öltröpfchen (*M* = Messerkantenventil, *S* = Standardventil)

Damit zeigt sich, dass das Messerkantenventil bei gleichem HD-Druck sowohl zu kleineren Öltröpfchen als auch zu kleineren Feststoffpartikeln führte als das Standardventil. Der erzielte Ölgehalt im Entlungsrückstand war dabei bei der Anwendung des Messerkantenventils kleiner als bei der Anwendung des Standardventils.

Nach der Homogenisierung mit dem Messerkantenventil waren 62 % der Feststoffpartikel  $< 30 \mu\text{m}$  und nach der Homogenisierung mit dem Standardventil waren 58 %  $< 30 \mu\text{m}$ . Der Unterschied der Verteilung war somit relativ klein. Dagegen war der Unterschied zwischen der Öltröpfchengrößenverteilung nach der Homogenisierung mit beiden Ventilen größer. So waren 70 % der Öltröpfchen nach der Anwendung des Messerkantenventils kleiner als  $4 \mu\text{m}$ . Nach der Anwendung des Standardventils waren nur 56 % kleiner als  $4 \mu\text{m}$ . Die im Vergleich zum Standardventil entstandenen kleineren Öltröpfchen nach der Homogenisierung mit dem Messerkantenventil hatten damit keine negative Wirkung auf die Koaleszenz der Öltröpfchen und damit auf die Abtrennung des Öls.

Für eine Koaleszenz der Öltröpfchen ist nicht nur deren Größe mitbestimmend, sondern auch deren Konzentration in der aufgeschlossenen Maische. Mit abnehmender Tröpfchengröße nimmt die Anzahl der Tropfen pro Volumen zu [104]. Damit konnten die mit dem Messerkantenventil freigesetzten kleineren Öltröpfchen aufgrund ihres in der Maische vorhandenen höheren Volumenanteils nach der Homogenisierung schneller koaleszierten und damit leichter aufräumen als die im Vergleich dazu mit dem Standardventil freigesetzten größeren Öltröpfchen.



Damit zeigt sich, dass sich sowohl der mit dem Messerkantenventil erzielte größere Zellaufschlussgrad als auch die kleineren Öltröpfchen im Vergleich zum Standardventil positiv auf die Verdrängung des Öls aus der Zellmatrix auswirkten.

Trotz dieser aufgezeigten Zusammenhänge muss dennoch festgestellt werden, dass nicht allein die Größe und Koaleszenz der nach dem Zellaufschluss freigesetzten Öltröpfchen die Entölung beeinflusst, sondern dass die Art der Ölabtrennung (Becherzentrifuge / Dekanter) einen wesentlichen Einfluss auf die Separierbarkeit des Öls ausübt (siehe folgendes Kap. 4.8.2).

#### 4.8.2 Einfluss unterschiedlicher Verfahrensparameter

Wie in den Technikumsvorversuchen mit dem Homogenisator mit 60 l/h Leistung bereits festgestellt werden konnte, führte die Trennung der aufgeschlossenen Maische mit Hilfe des Labor-Dekanters zu niedrigeren Ölgehalten im Entölungsrückstand als die Trennung mit der Becherzentrifuge. Dies konnte, wie in **Tab. 29** zu sehen ist, bei diesen Versuchen bestätigt werden. Der Unterschied zwischen den Restölgehalten betrug dabei in Abhängigkeit vom verwendeten Homogenisierventil und der Anzahl der HD-Durchgänge 4,4 bzw. 6,2 %.

WÄSCHE konnte bei der wässrigen Verdrängungsextraktion von Öl aus Rapsmehlen ebenfalls zeigen, dass neben dem Zellaufschlussgrad die Art der zentrifugalen Abtrennung des Öls (Becherzentrifuge / Dekanter) dessen Separierung vom Feststoff und damit die Ölausbeute beeinflusst [38].

**Tab. 29:** Einfluss der Trenntechnik der homogenisierten Maische auf den Öl- und TS-Gehalt im Entölungsrückstand (RS) bei der Verwendung einer Becherzentrifuge (BZ) und eines Labor-Dekanters (LD)

Anzahl der HD-Durchgänge x HD-Druck	Ölgehalt RS [%TS]		TS-Gehalt RS [%]	
	BZ	LD	BZ	LD
1 x 200 <sup>1)</sup>	13,1	6,8	31,3	27,6
2 x 200 <sup>2)</sup>	9,3	4,9	31,2	28,1

1) Homogenisierung mit Standardventil

2) Homogenisierung mit Messerkantenventil

Durch die Anwendung einer zweistufigen Separierung des Öls wurde, analog zu den Entölungsversuchen im Labormaßstab, der Entölungsgrad gegenüber einer einstufigen Ölseparierung weiter erhöht. Dafür wurden die Maischen, wie in der **Tab. 30** zu sehen ist, bei unterschiedlichen HD-Drücken und -Durchgängen aufgeschossen. In allen Versuchen wurde das sog. Messerkantenventil zum Aufschluss der Maische eingesetzt, da die Entölung mit Hilfe dieses Ventils zu den vergleichsweise niedrigeren Restölgehalten geführt hatte. Die aufgeschlossene Maische wurde anschließend mit dem Labor-Dekanter in die Phasen Oberlauf und Rückstand getrennt. Nach der Abtrennung des im Oberlauf vorhandenen Öls mit Hilfe einer Becherzentrifuge wurde der erhaltene Extrakt und der erhaltene Feststoff mit dem Dekanter-Rückstand resuspendiert und erneut mit dem Labor-Dekanter in Oberlauf und Rückstand getrennt.

**Tab. 30:** Einfluss der Anzahl der HD-Durchgänge und des –drucks auf den Ölgehalt des nach der 1. Dekantation (RS I) und des nach der 2. Dekantation (RS II) erhaltenen Rückstands

Anzahl der HD-Durchgänge x HD-Druck	Ölgehalt [%TS]	
	RS I	RS II
2 x 200 bar	4,3 ± 0,5	2,6 ± 0,2
2 x 300 bar	4,6 ± 0,5	2,8 ± 0,4
3 x 200 bar	4,5	2,1

Aus der **Tab. 30** geht hervor, dass die zweistufige Separierung des Öls in allen Versuchen zu einer Verminderung des Ölgehalts im Entölungsrückstand gegenüber der einstufigen Ölseparierung (1. Dekantation) führte. Die Verminderung betrug dabei mindestens 1,7 %. Aus der Tabelle geht außerdem hervor, dass, bezogen auf die Homogenisierung der Maische bei 200 bar mit zwei HD-Durchgängen (2 x 200 bar), die Erhöhung des HD-Drucks auf 300 bar und die Erhöhung der Anzahl der HD-Durchgänge von zwei auf drei HD-Durchgänge zu keinen wesentlichen Unterschieden zwischen den Ölgehalten in den Entölungsrückständen führte. Der Unterschied betrug im Fall des nach der ersten Ölseparierung (1. Dekantation) erhaltenen Restölgehalts maximal 0,6 % und im Fall des nach der zweiten Ölseparierung (2. Dekantation) erzielten Restölgehalts 1,1 %.

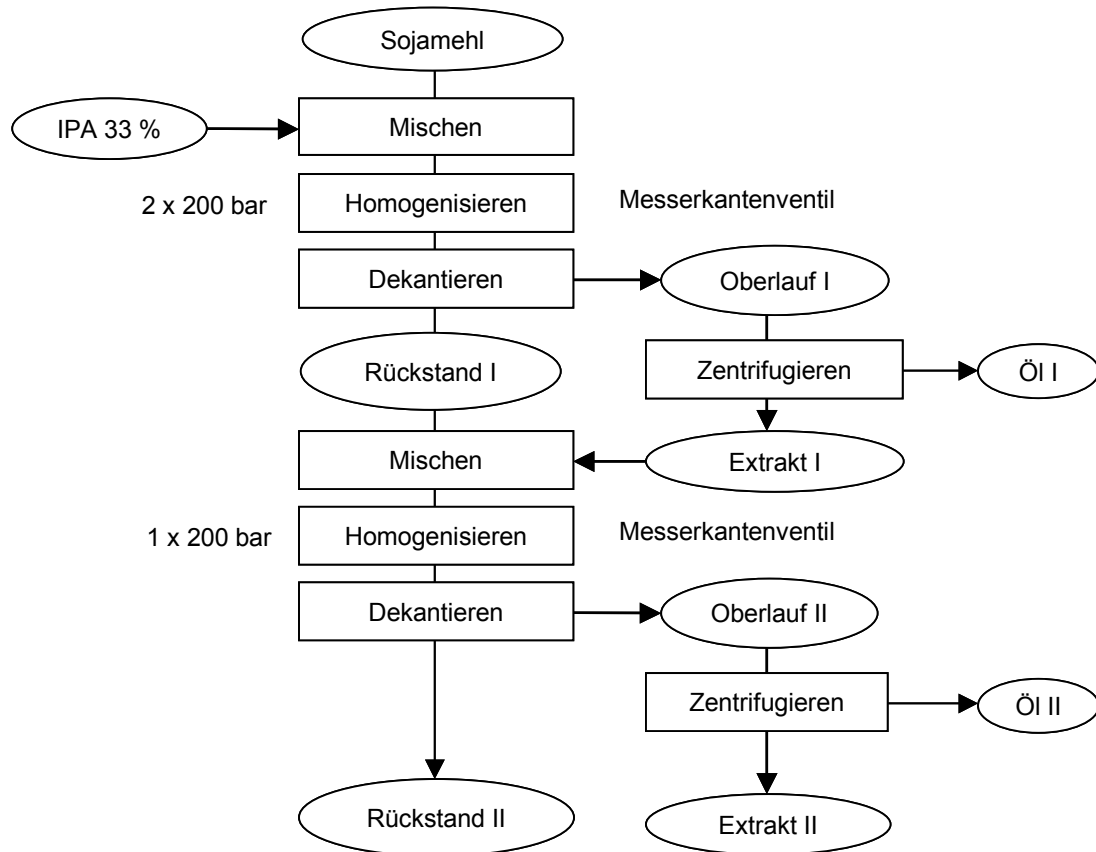
Da vermutet wurde, dass die Resuspendierung einen Einfluss auf die Freisetzung des Öls aus den Zellen ausübt, wurde in einer weiteren Versuchsreihe überprüft, inwieweit es möglich ist, durch die Art des Resuspendierungsverfahrens die Freisetzung des Öls zu begünstigen und damit den Ölgehalt im Entölungsrückstand weiter zu reduzieren. Bisher wurde zur Resuspendierung des Extrakts und des Dekanter-Rückstands ein Blattrührer eingesetzt. Durch die Anwendung einer Homogenisierung bei 200 bar mit ein bzw. zwei HD-Durchgängen und durch die Anwendung eines Ultra-Turrax anstelle des Blattrührers sollte ein weiterer Aufschluss bisher nicht geöffneter Zellen zur Freisetzung des Öls ermöglicht werden.

**Tab. 31:** Einfluss des Resuspendierungsverfahrens auf den Ölgehalt des nach der Dekantation erhaltenen Rückstands (RS II)

Produkt	Resuspendierungs- verfahren	Ölgehalt [%TS]
RS I	-	4,3 ± 0,5
RS II	Blattrührer	2,6 ± 0,2
RS II	1 x 200 bar	1,8 ± 0,3
RS II	2 x 200 bar	1,7 ± 0,3
RS II	Ultra-Turrax <sup>1)</sup>	1,9

1) Ultra-Turrax T50, Janke & Kunkel, 6000 U/min, 2 min

Auf der Grundlage der in der **Tab. 30** dargestellten Ergebnisse wurde unter Verwendung des Messerkantenventils eine Maische im Hochdruckhomogenisator bei 200 bar und mit zwei HD-Durchgängen aufgeschlossen. In der **Tab. 31** sind die Ölgehalte der Entölungsrückstände dargestellt, die in Abhängigkeit vom Resuspendierungsverfahren erhalten wurden. Zum Vergleich ist zusätzlich der Ölgehalt des Dekanter-Rückstands vor der Resuspendierung angegeben (RS I). Es ist zu sehen, dass entsprechend der Zielsetzung der Restölgehalt durch die angewendeten Resuspendierungsverfahren mit Hilfe des Homogenisators und des Ultra-Turrax gegenüber dem bisher angewendeten Verfahren mit Hilfe eines Blattrührers gesenkt werden konnte. Dadurch konnten erstmals Ölgehalte im Entölungsrückstand von  $< 2\%$  erzielt werden. Damit konnte im Sinne der Zielsetzung dieser Arbeit ein Ölgehalt im Entölungsrückstand erzielt werden, der dem im Laborverfahren erhaltenen entsprach, womit gleichzeitig die Voraussetzung für die Herstellung von Proteinprodukten aus dem Entölungsrückstand geschaffen wurde. Es zeigte sich auch, dass die Ölgehalte der Entölungsrückstände nach der Anwendung der unterschiedlichen Resuspendierungsverfahren nahezu identisch waren. Der Unterschied betrug maximal  $0,3\%$ .



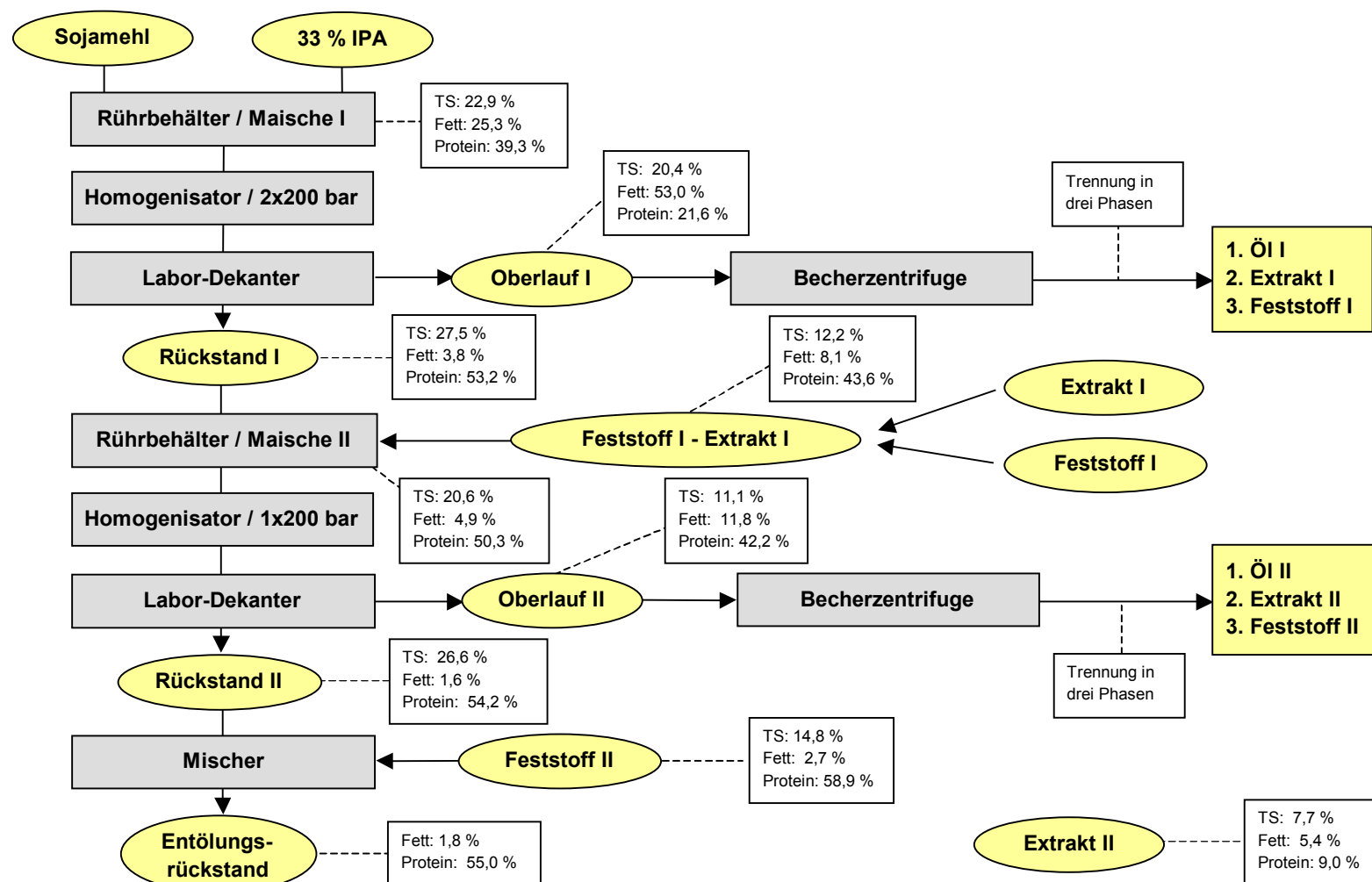
**Abb. 49:** Verfahrensfließbild des entwickelten Verfahrens zur Entölung des Sojamehls mit einem Hochdruckhomogenisator mit einer Leistung von 300 l/h

Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse ergab sich für das Erreichen eines Restölgehalts von  $< 2 \%$  mit dem Homogenisator technischer Baugröße (300 l/h) das in der **Abb. 49** dargestellte Verfahren. Dies sah eine Hochdruckhomogenisierung der Maische unter Anwendung des Messerkantenventils bei 200 bar und zwei HD-Durchgängen vor. Die Trennung der aufgeschlossenen Maische erfolgte mit Hilfe eines Labor-Dekanter in Oberlauf und Rückstand. Die Trennung des Oberlaufs zur Abtrennung des Öls wurde mit einer Becherzentrifuge vorgenommen. Die weiteren dabei anfallenden Fraktionen Extrakt und Feststoff wurden gemischt und mit dem Dekanter-Rückstand erneut verrührt. Die Resuspendierung der Maische erfolgte mit Hilfe eines weiteren Homogenisierschritts bei 200 bar. Die Trennung der homogenisierten Maische wurde ebenfalls mit dem Labor-Dekanter durchgeführt. Zur Gewinnung des im Oberlauf anfallenden Öls wurde dieser mit der Becherzentrifuge in drei Phasen getrennt.

Die auf der Grundlage des entwickelten Verfahrens anfallenden Fraktionen wurden hinsichtlich ihres Trockensubstanz-, Öl-, und Proteingehalts untersucht. Die Verteilung dieser Inhaltsstoffe wurde bilanziert.

In der **Abb. 50** ist die Inhaltsstoffzusammensetzung sowohl der eingesetzten Maischen als auch der nach der ersten und zweiten Dekantation erhaltenen Fraktionen dargestellt. Darin ist u.a. zu sehen, dass der Proteingehalt im Rückstand II ca. 54 % betrug. Dieser war damit aufgrund des Übergangs von Feststoff in den Oberlauf bei der Trennung im Labor-Dekanter um ca. 3 % kleiner, als der der unter vergleichbaren Entölungsbedingungen mit der Becherzentrifuge erhalten wurde. Der Proteingehalt der Entölungsrückstände, die im Labormaßstab nach der Trennung der homogenisierten Maische in der Becherzentrifuge erhalten worden waren, hatte ca. 57 % betragen. Dies liegt darin begründet, dass bei der Trennung mit dem Dekanter ein Teil des Feststoffs in den Dekanter-Oberlauf übergeht.

Es ist des Weiteren zu sehen, dass der erhaltene Entölungsrückstand bereits nach der ersten Dekantation auf einen Ölgehalt von ca. 4 % entölt werden konnte. Durch die Resuspendierung des Rückstands I und des vom Öl getrennten Oberlaufs (Feststoff I – Extrakt I) konnte nach der zweiten Dekantation ein Ölgehalt von 1,6 % im Rückstand II erzielt werden. Aus der **Abb. 50** kann außerdem entnommen werden, dass der im Oberlauf II enthaltene Feststoff nach der Abtrennung des Öls und des Extrakts einen Ölgehalt von ca. 2,7 % aufwies. Durch das Zusammenführen der Fraktionen Rückstand II und Feststoff II ergab sich damit ein Ölgehalt im Entölungsrückstand von ca. 1,8 %.



**Abb. 50:** Verfahrensfliessbild des entwickelten Verfahrens mit durchschnittlichem Inhaltsstoffgehalt der verarbeiteten Maischen und der nach der Dekantation mit dem Labor-Dekanter erhaltenen Fraktionen

Auf der Grundlage der in **Abb. 50** erhaltenen Ergebnisse wurde die Verteilung der Trockensubstanz und des Öls auf die im Verfahren anfallenden Fraktionen für die erste und zweite Dekantation einzeln bilanziert (**Tab. 32**).

**Tab. 32:** Bilanzierung der Trockensubstanz (TS) und des Öls auf die nach der 1. und 2. Dekantation erhaltenen Fraktionen

Fraktion	Masseverteilung [%] <sup>1)</sup>	
	TS (davon Öl)	Öl
Maische I	100,0 (25)	100,0
Rückstand I	60,7 (2,25)	9,2
Oberlauf I	39,3 (22,75)	90,8
Maische II	100,0 (3,75)	100,0
Rückstand II	70,8 (0,75)	25,0
Oberlauf II	29,2 (3)	75,0

1) bezogen auf die im Versuchsansatz enthaltene Gesamtmasse an Trockensubstanz und Öl

Aus der Tabelle geht hervor, dass nach der 1. Dekantation ca. 40 % der in der verarbeiteten Maische enthaltenen Trockensubstanz in den Dekanter-Oberlauf übergegangen waren, wobei in dieser Trockensubstanz ca. 23 % Öl waren, wovon wiederum ca. 21 % als freies Öl abgetrennt wurden. Dies entsprach einer Ausbeute von ca. 88 % Öl. Weitere ca. 3 % des Öls waren im Extrakt gelöst. Die weiteren Substanzen im Oberlauf waren Proteine und Kohlenhydrate, die zusammen einen Anteil von ca. 18 % Trockensubstanz hatten. Sie machten somit etwa ein Fünftel der eingesetzten Masse aus. Bei der Dekantation der resuspendierten Maische (2. Dekantation) gelangten ca. 29 % der eingesetzten Masse in den Oberlauf. In diesem Oberlauf waren ca. 2,75 % freies Öl und 0,25 % im Extrakt gelöstes Öl enthalten. Demzufolge konnten von dem in die zweite Dekantation gelangten Öl 73 % als freies Öl abgetrennt werden. Die gesamte Ölausbeute erreichte damit 95 %.

In der **Abb. 51** ist die Bilanzierung der Trockensubstanz und des Öls für die im entwickelten Verfahren erhaltenen Fraktionen dargestellt. Darin ist zu sehen, dass 71 % der Gesamttrockensubstanz im Entölungsrückstand verblieben. 24 % der Trockensubstanz wurden als freies Öl abgetrennt, wovon 21 % bereits nach der ersten Dekantation und 3 % nach der zweiten Dekantation erhalten wurden. 5 % der Trockensubstanz wurden im wässrigen IPA gelöst und verblieben somit im Extrakt. Des Weiteren ist zu sehen, dass bereits nach der ersten Dekantation ca. 88 % des in der eingesetzten Maische enthaltenen Öls abgetrennt wurde. Diese Ölabtrennung entsprach damit der Ölausbeute, die im Labormaßstab mit dem dort optimierten Verfahren erhalten worden war. Nach der Dekantation der resuspendierten Maische wurden noch einmal 7 % des Öls als freie Ölphase gewonnen. Daraus ergab sich eine Gesamt-Ölausbeute von 95 %. Jeweils 1 % des Öls verblieben nach der Trennung des Oberlaufs in der Becherzentrifuge im Extrakt und im Feststoff II. Ca. 3 % des Öls verblieben im Rückstand II, was einem Restölgehalt von ca. 1,6 % entsprach. Daraus ergab sich, dass bei

der Zusammenführung des Rückstands II und des Feststoffs II ca. 4 % des in der Maische enthaltenen Öls im Rückstand verblieben. Dies entspricht einem Ölgehalt im Entölungsrückstand von 1,8 %.

Daraus ergibt sich die in der **Tab. 33** dargestellte Bilanzierung der Trockensubstanz und des Öls aus allen erhaltenen Fraktionen. Danach waren mit dem angewendeten Verfahren 43 % der in der Maische enthaltenen Trockensubstanz in den Oberlauf übergegangen, wobei von dieser Trockensubstanz ca. 56 % Öl waren (entspricht 24 % freies Öl). Aus der Tabelle geht außerdem hervor, dass 97 % des in der eingesetzten Maische enthaltenen Öls in den Oberlauf übergegangen waren und 95 % des Öls als freies Öl abgetrennt werden konnten.

**Tab. 33:** Bilanzierung der Trockensubstanz (TS) und des Öls in den nach den Dekantationen mit dem Labor-Dekanter erhaltenen Fraktionen

Fraktion	Masseverteilung [%]	
	TS	Öl
Rückstand	57	3
Oberlauf	43 (24 % freies Öl)	97 (95 % freies Öl)
Summe	100	100

1) bezogen auf die im Versuchsansatz enthaltene Gesamtmasse an Trockensubstanz (TS) und Öl

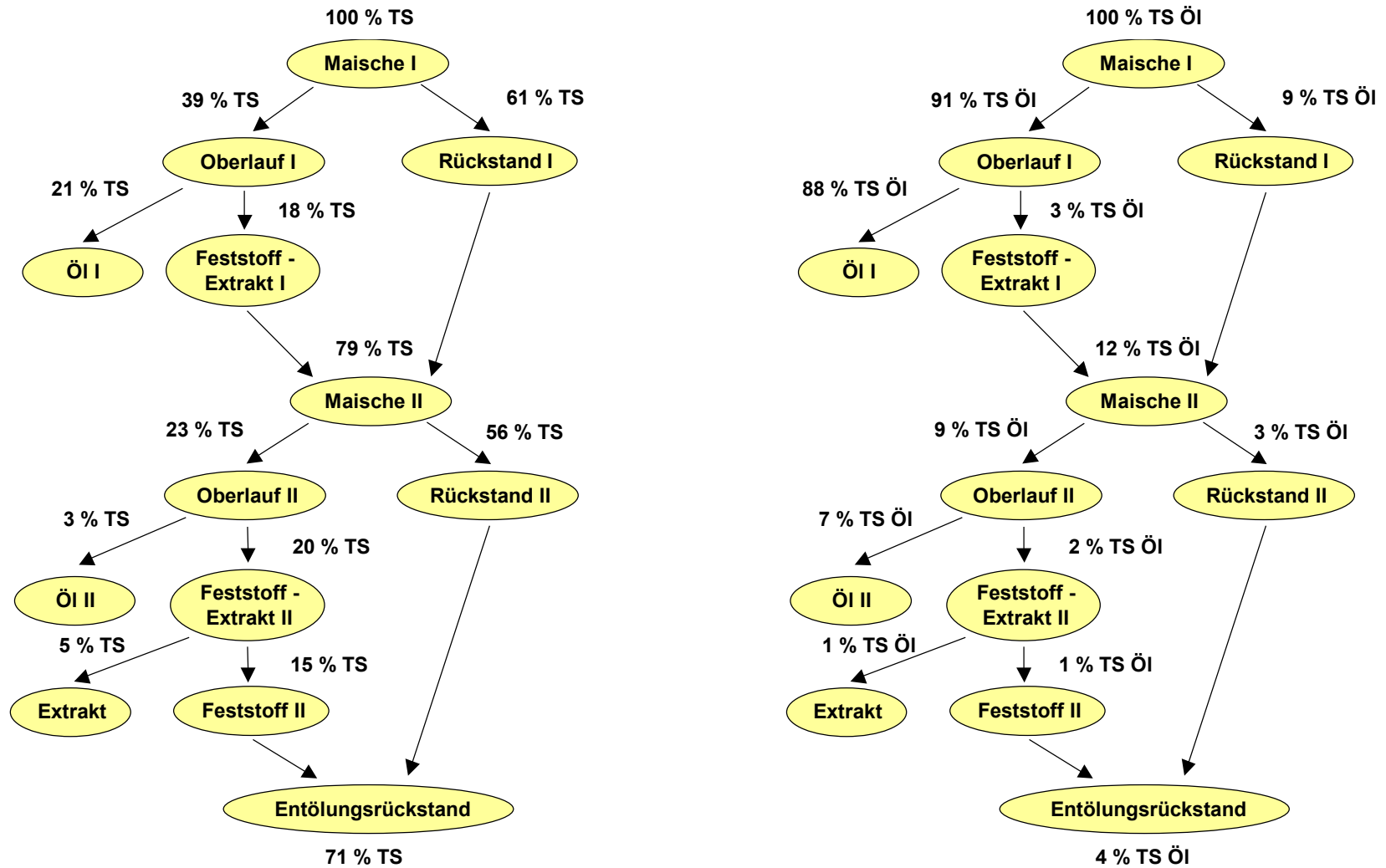


Abb. 51: Bilanzierung von Trockenmasse und Öl in den nach den Dekantationen mit dem Labor-Dekanter erhaltenen Fraktionen



## 4.9 Pilotversuche

Auf der Grundlage der im Rahmen der Technikumsversuche erhaltenen Versuchsergebnisse wurden Pilotversuche durchgeführt. Ziel der Versuche war es, das im Technikumsmaßstab entwickelte Verfahren über Pilotversuche in den industriellen Produktionsmaßstab zu übertragen.

Der erste Pilotversuch hatte gezeigt, dass die Hochdruckhomogenisierung der Maische unter den Bedingungen, die sich im Labormaßstab als optimal erwiesen hatten, zur Bildung stabiler Emulsionen führte und der Ölgehalt im Entölungsrückstand deutlich über dem im Labormaßstab erzielten lag. Ziel erster Pilotversuche war es daher, die Hochdruckhomogenisierung der Maische und die anschließende Trennung mit einem industriellen Dekanter im Hinblick auf die Entölbarkeit des Sojamehls zu prüfen. Im Anschluss daran erfolgte die Herstellung der Proteinprodukte aus dem Entölungsrückstand.

### 4.9.1 Pilotversuche zur Entölung von Sojamehl

Der bei den Pilotversuchen verwendete Hochdruckhomogenisator war mit dem im Technikumsmaßstab eingesetzten hinsichtlich Leistung und Ventilgeometrie identisch. Da die bisher durchgeführten Versuche gezeigt hatten, dass das Messerkantenventil für eine weitreichende Entölung von Vorteil ist, wurde dieses in allen durchgeführten Pilotversuchen verwendet.

Für die Pilotversuche wurde zunächst eine größere Masse von Sojamehl hergestellt. Der Unterschied zu den bisher verwendeten Sojamehlen bestand darin, dass die Kotyledonen nicht wie bisher in einer Prallmühle sondern in einem Ultra-Rotor mit einer Leistung von ca. 200 kg/h vermahlen wurden (vgl. Kap. 3.2).

Es wurde entsprechend der Technikumsversuche eine Maische mit einem SL-Verhältnis von 1:3 und einer IPA-Konzentration von 33 % hergestellt. Die hergestellte Maische wurde anschließend bei 200 bar homogenisiert und direkt auf einen Dekanter gefördert. Zur Überprüfung der Homogenisierungswirkung auf die Freisetzung des Öls wurden Proben der aufgeschlossenen Maische in unregelmäßigen Zeitabständen in einer Becherzentrifuge geschleudert.

Die Schleuderproben zeigten zunächst eine freie Ölschicht ohne Emulsionsbildung. Nach ca. 15 min Förderdauer trat jedoch keine freie Ölschicht mehr auf, und es bildete sich eine Emulsion zwischen der Öl- und der Extrakt-Phase. Aus diesen Ergebnissen konnte abgeleitet werden, dass die Verweilzeit der Maische im Vorratsbehälter von mehr als 15 min zu einer so starken Quellung und Lösung von Inhaltsstoffen führte, dass eine Freisetzung des Öls aus der Zellmatrix erschwert wurde. Dieser Versuch zeigte somit, dass nicht die Homogenisierung der Maische die Bildung einer Emulsion bewirkte, sondern deren Standzeit im Vorratsbehälter vor der Homogenisierung.

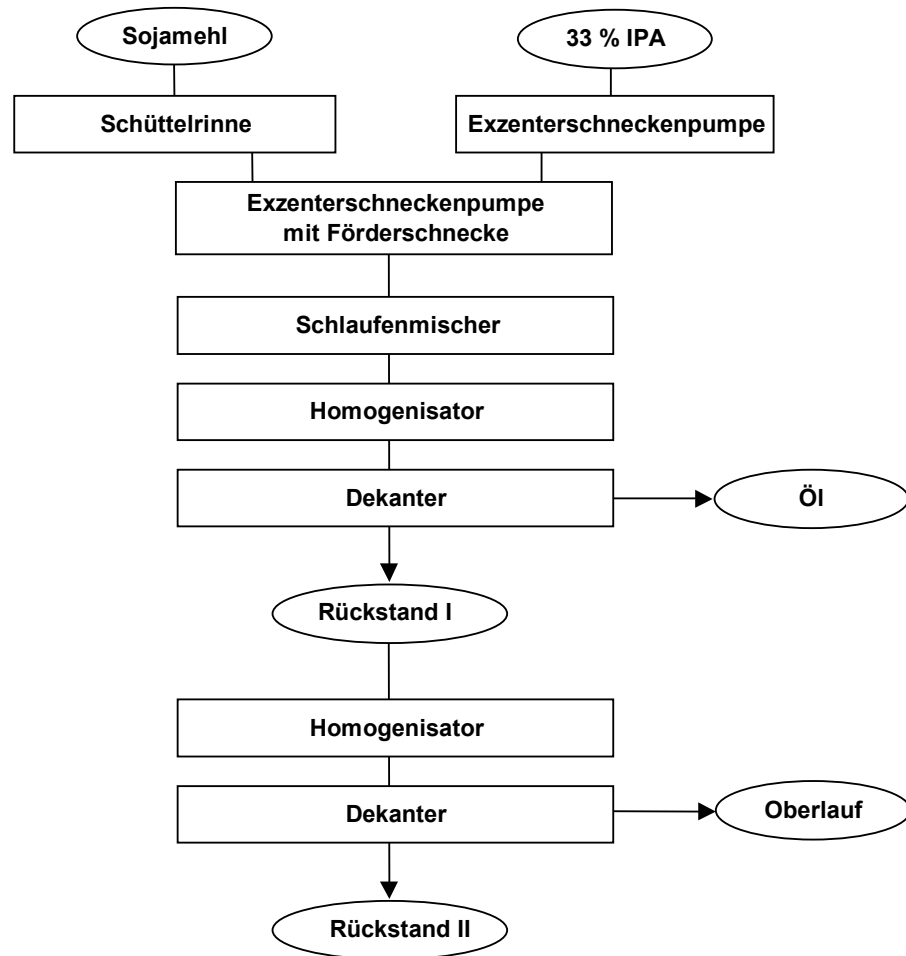
Der Versuch zeigte außerdem, dass das mit Hilfe des Ultra-Rotors hergestellte Mehl zu grob vermahlen war, weil es im Verlauf des Versuchs zu einem Zusetzen des Homogenisierventils

kam. Bei den zuvor im Technikum durchgeführten Entölungsvorversuchen unter Anwendung des Mehls war dieses Problem nicht aufgetreten, weil die Verweilzeit viel kürzer war als bei den Pilotversuchen. Die bei den Pilotversuchen längere Förderdauer führte aber offensichtlich zu einer Anhäufung grober Partikel am Homogenisierventil, sodass sich dieses zusetzte. Damit ein Zusetzen des Ventils in den folgenden Pilotversuchen vermieden werden konnte, wurde das hergestellte Mehl auf Partikelgrößen  $< 800 \mu\text{m}$  (Mehl 5) gesiebt. Eine solche Siebung käme wegen ihres beträchtlichen technischen Aufwands allerdings für die Umsetzung des Verfahrens in den Produktionsmaßstab nicht in Betracht. Die Herstellung der Mehle aus Sojabohnen für das Verfahren stellt ein gesondertes Problem dar, das aber auf dem Stand der Technik als gelöst angesehen werden kann [117].

#### 4.9.2 Pilotversuche zur Entölung von Sojamehl durch kontinuierliches Anmaischen

Aufgrund der aufgezeigten Problematik bezüglich des Quellverhaltens der Maische bei längerer Standzeit wurde in den nachfolgenden Pilotversuchen das Sojamehl kontinuierlich mit wässrigem IPA angemaischt. Dazu wurde eine Schüttelrinne zur Dosierung des Sojamehls und eine Exzentrerschneckenpumpe zur Dosierung des wässrigen IPA verwendet. Das Vormischen der beiden Teilströme erfolgte über eine Exzentrerschneckenpumpe mit Förderschnecke. Zur Vorbereitung der Maische auf die Homogenisierung wurde diese in einem Schlaufenmischer intensiv gemischt und anschließend bei einem HD-Druck von 200 bar aufgeschlossen (**Abb. 52**). Die Trennung der Maische erfolgte in einem Dekanter, der so eingestellt wurde, dass das Öl als Dekanter-Oberlauf abgeführt wurde. Der Dekanter-Rückstand, der aus Feststoff und Extrakt bestand, wurde anschließend für eine Resuspendierung erneut bei 200 bar homogenisiert. Die Abscheidung der Feststoffe erfolgte wiederum im Dekanter. Zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit mit den Technikumsversuchen wurde ein Teil der im Homogenisator aufgeschlossenen Maische zusätzlich mit dem Labor-Dekanter in Oberlauf und Rückstand getrennt.

Wie erwartet, konnte durch das kontinuierliche Anmaischen von Sojamehl und wässrigem IPA eine Emulsionsbildung vollständig vermieden werden. Damit war endgültig bewiesen, dass die Bildung einer Emulsion insbesondere von der Behandlung der Maische vor der Homogenisierung und weniger von dieser selbst abhängt.



**Abb. 52:** Verfahrensfließbild eines Pilotversuchs zur Gewinnung des Entölungsrückstands (Rückstand II) durch Dekantation des Öls aus der Maische

In der **Tab. 34** sind die Ölgehalte der Entölungsrückstände dargestellt, die nach der ersten Dekantation (Rückstand I) und nach der zweiten Dekantation (Rückstand II) mit dem industriellen Dekanter mit einer Leistung von 300 l/h und mit dem Labor-Dekanter mit einer Leistung von 10 l/h erzielt wurden. Daraus geht hervor, dass der Ölgehalt in den Rückständen nach den Dekantationen mit den beiden Dekantern sehr hoch war. Durch die Resuspendierung des nach der ersten Dekantation erhaltenen Rückstands konnte der Ölgehalt zwar gesenkt werden, er war mit 6,8 % bzw. 8,5 % aber vier bzw. fünf mal so groß wie der zuvor in den Technikumsversuchen erzielte.

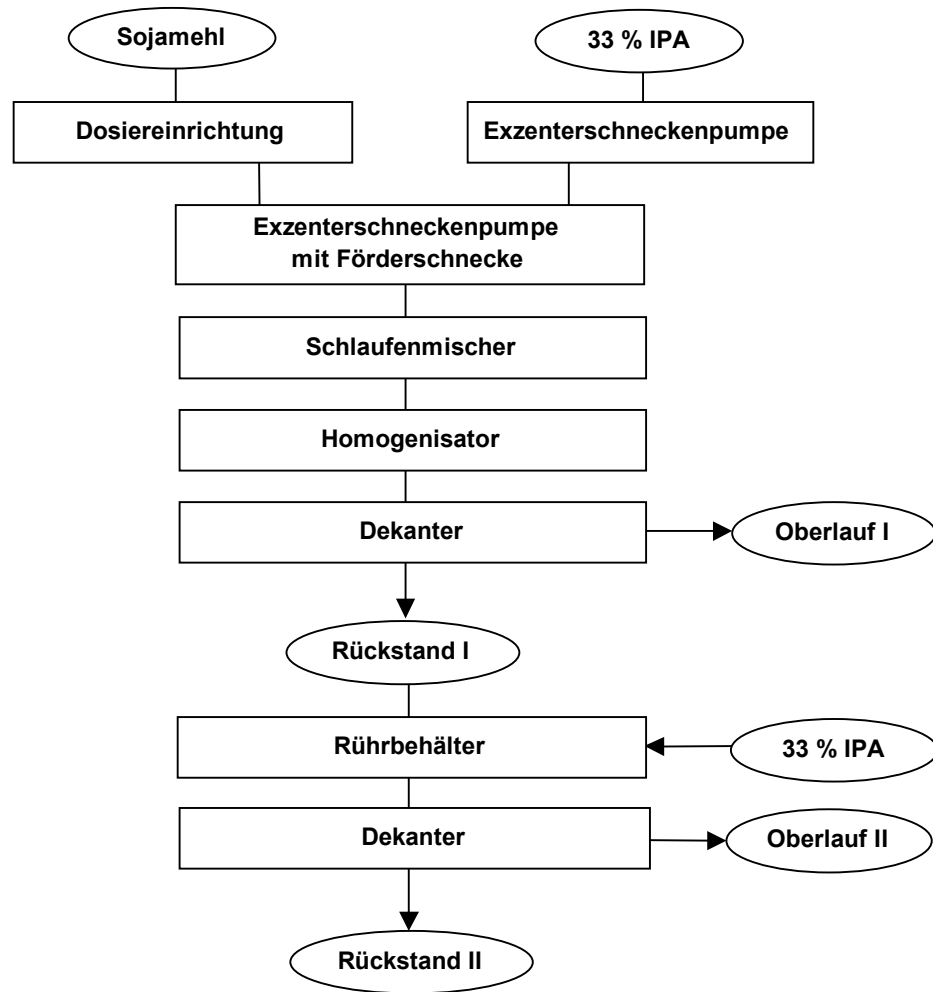
**Tab. 34:** Ölgehalt der nach der 1. und 2. Dekantation mit dem Industrie- und dem Labor-Dekanter erhaltenen Rückstände

Fraktion	Ölgehalt [% TS]	
	Industrie-Dekanter 300 l/h	Labor-Dekanter 10 l/h
Rückstand I	14,8	11,8
Rückstand II	8,5	6,8

Ein Grund für die hohen Ölgehalte der Rückstände nach der ersten Dekantation bestand ggf. darin, dass das SL-Verhältnis beim Anmaischen des Sojamehls und des wässrigen IPA zu klein war. Die Bestimmung des Trockensubstanzgehalts (TS-Gehalt) der Zuläufe zeigte, dass der TS-Gehalt im Verlauf des Versuchs von ca. 24 % (entspricht einem SL-Verhältnis von 1:3) auf 19 % abnahm (entspricht einem SL-Verhältnis von 1:4). Bei den Laborversuchen war jedoch bereits aufgezeigt worden, dass das SL-Verhältnis die Entölung entscheidend beeinflusst und dass beim größtmöglichen und technisch realisierbaren SL-Verhältnis der Restölgehalt am kleinsten war. Die Abnahme des TS-Gehalts während des Versuchs wurde, wie sich herausstellte, durch die unzureichende Dosierung des Sojamehls mit der eingesetzten Schüttelrinne verursacht. Aufgrund des hohen Ölgehalts des Sojamehls neigten die Mehlpartikel zur Agglomeratbildung. Diese bewirkte eine Brückenbildung des Mehls innerhalb des Vorratsbehälters der Schüttelrinne und erschwerte damit dessen genaue Dosierung für die Herstellung der Maische.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass mit dem Labor-Dekanter ein höherer Entölungsgrad erreicht wurde als mit dem Industrie-Dekanter. Bei der ersten Dekantation betrug die Differenz der Ölgehalte zwischen den Dekantern ca. 3 % und bei der zweiten Dekantation ca. 1,7 %. Der Unterschied ist vermutlich auf die Art der Dekantation zurückzuführen. Mit dem Industrie-Dekanter wurde die aufgeschlossene Maische bei der ersten Dekantation so getrennt, dass das Öl als Dekanter-Oberlauf abgeführt wurde, während der Extrakt im Rückstand verblieb. Dadurch wurde ein sehr feuchter Dekanter-Rückstand mit einem TS-Gehalt von nur 16 % erhalten. Im Gegensatz dazu wurde mit dem Labor-Dekanter gemäß dem entwickelten Verfahren zur Gewinnung eines für die Proteinherstellung geeigneten Entölungsrückstands das Öl und der Extrakt gemeinsam als Dekanter-Oberlauf abgeführt. Dadurch wurde im Entölungsrückstand mit der gewählten Dekantereinstellung ein TS-Gehalt von ca. 28 % eingestellt. Diese Vorgehensweise führte offensichtlich zu einer weiterreichenden Verdrängung des Öls aus dem Feststoff als das bei der Abtrennung des Öls als Dekanter-Oberlauf möglich war. Dieser für die Entölung des Sojamehls bedeutende Unterschied in der Ausgestaltung des Verfahrensablaufs wurde in weiteren Pilotversuchen bestätigt.

Entgegen der zuvor gewählten Vorgehensweise wurde deshalb die aufgeschlossene Maische auch mit dem Industrie-Dekanter so getrennt, dass das Öl und der Extrakt gemeinsam als Oberlauf abgeführt wurden. Zur Verbesserung des SL-Verhältnisses beim Anmaischen wurde außerdem das Sojamehl mit Hilfe einer Dosiereinrichtung gefördert, welche einer Brückenbildung des Mehls entgegenwirkte (**Abb. 53**).



**Abb. 53:** Verfahrensfließbild eines Pilotversuchs zur Gewinnung des Entölungsrückstands (Rückstand II) durch Dekantation des Feststoffs aus der Maische

Die für die im folgenden beschriebenen Pilotversuche notwendigen Massen von vollfettetem Sojamehl konnten aufgrund des damit einhergehenden hohen Arbeitsaufwands nicht mehr selbst hergestellt werden. Deshalb wurde für diese Versuche ein industriell hergestelltes, vollfettes Sojamehl eingesetzt, um damit die grundsätzlichen Verfahrensparameter für die Entölung und die anschließende Proteingewinnung aufzuzeigen (vgl. Kap. 3.2).

Mit der so geänderten Verfahrensführung konnte der Ölgehalt im Rückstand I auf 4,9 % reduziert werden (**Tab. 35**). Damit kann festgestellt werden, dass sich das kommerzielle Sojamehl mit der gewählten Versuchsanordnung auf einen ähnlichen Ölgehalt entölen ließ wie das in den Technikumsversuchen unter vergleichbaren Bedingungen entölte Sojamehl aus eigener Herstellung. Dieses Ergebnis wurde durch die zu den vorherigen Pilotversuchen optimierte Einstellung des Dekanters erreicht, bei der, entsprechend der bei den Technikumsversuchen angewendeten Verfahrenstechnik, das Öl und der Extrakt gemeinsam als Oberlauf abgeführt wurden. Daraus ergab sich auch der gewünschte hohe TS-Gehalt im Rückstand I. Dieser war mit durchschnittlich 32,5 % noch deutlich höher, als der mit dem Labor-Dekanter in den Technikumsversuchen erzielte.

**Tab. 35:** Durchschnittlicher Inhaltsstoffgehalt der im Verfahren erhaltenen Fraktionen

Fraktion	Inhaltsstoffgehalt [%TS]		
	TS	Öl	Protein
Zulauf	23,2	22,8	39,6
Rückstand I	32,5	<b>4,9</b>	53,5
Oberlauf I	14,3	48,2	22,8
Rückstand II	27,8	<b>3,5</b>	56,5

Einen weiteren positiven Einfluss auf das Entölungsergebnis übte die kontinuierliche Dosierung des Sojamehls mit der Dosiereinrichtung aus. Dadurch gelang es das für die Entölung notwendige SL-Verhältnis von durchschnittlich 23 % konstant einzustellen.

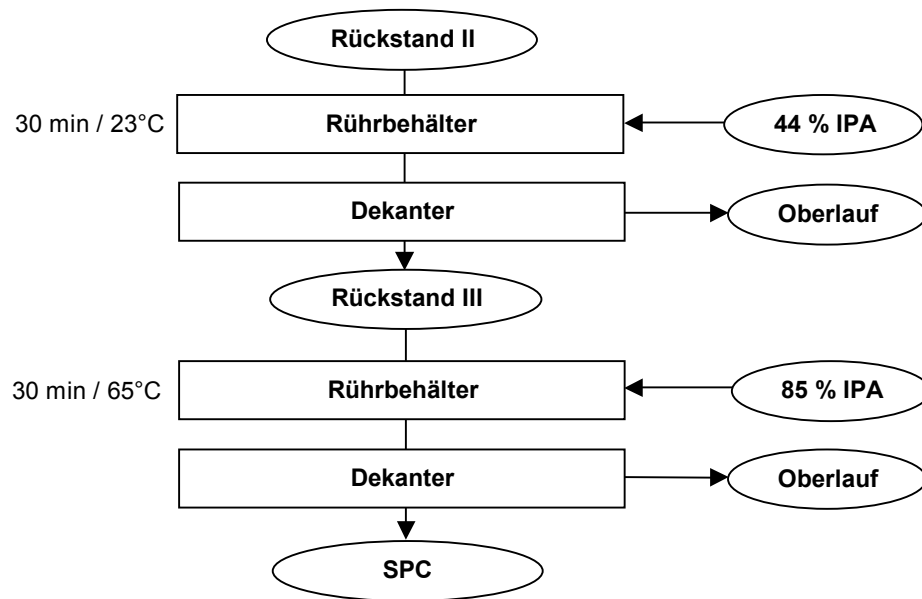
Obwohl dieser Pilotversuch im Gegensatz zum Technikumsverfahren keinen zweiten HD-Durchgang vorsah, konnte ein vergleichbarer Ölgehalt im Rückstand I erzielt werden. Dieser konnte wahrscheinlich deshalb erreicht werden, weil das industrielle vollfette Sojamehl eine feinere Körnung besaß als das selbst hergestellte (vgl. Tab. 5).

Der gewonnene Rückstand I wurde anschließend resuspendiert. Hierbei wurde im Gegensatz zum Technikumsverfahren frisches IPA mit einer Konzentration von 33 % eingesetzt. Durch die Resuspendierung des Rückstands I konnte der Ölgehalt im Rückstand II von 4,9 auf 3,5 % gesenkt werden. Der Proteingehalt im Rückstand II wurde um ca. 3,5 % auf 56,5 % erhöht.

#### 4.9.3 Pilotversuche zur Herstellung von Sojaproteinprodukten

Im Laborverfahren wurde aufgezeigt, dass für die Herstellung von Proteinprodukten aus dem Entölungsrückstand der Ölgehalt  $< 2\%$  sein sollte, um einen Ölgehalt  $< 1\%$  in den Proteinprodukten erreichen zu können. Der im o.g. Versuch erzielte Ölgehalt war mit 3,5 % dafür zu hoch. Dennoch wurde versucht, aus dem Rückstand II sowohl ein Sojaproteinkonzentrat als auch ein Sojaproteinisolat herzustellen, um die wesentlichen Verfahrensparameter zur Herstellung der Proteinprodukte festlegen zu können.

In der **Abb. 54** ist das Verfahren zur Herstellung eines Sojaproteinkonzentrats (SPC) dargestellt. Der Verfahrensablauf erfolgte in Anlehnung an das im Labormaßstab optimierte Verfahren zur Herstellung eines Sojaproteinkonzentrats mit wässrigem IPA in zwei Extraktionsstufen.



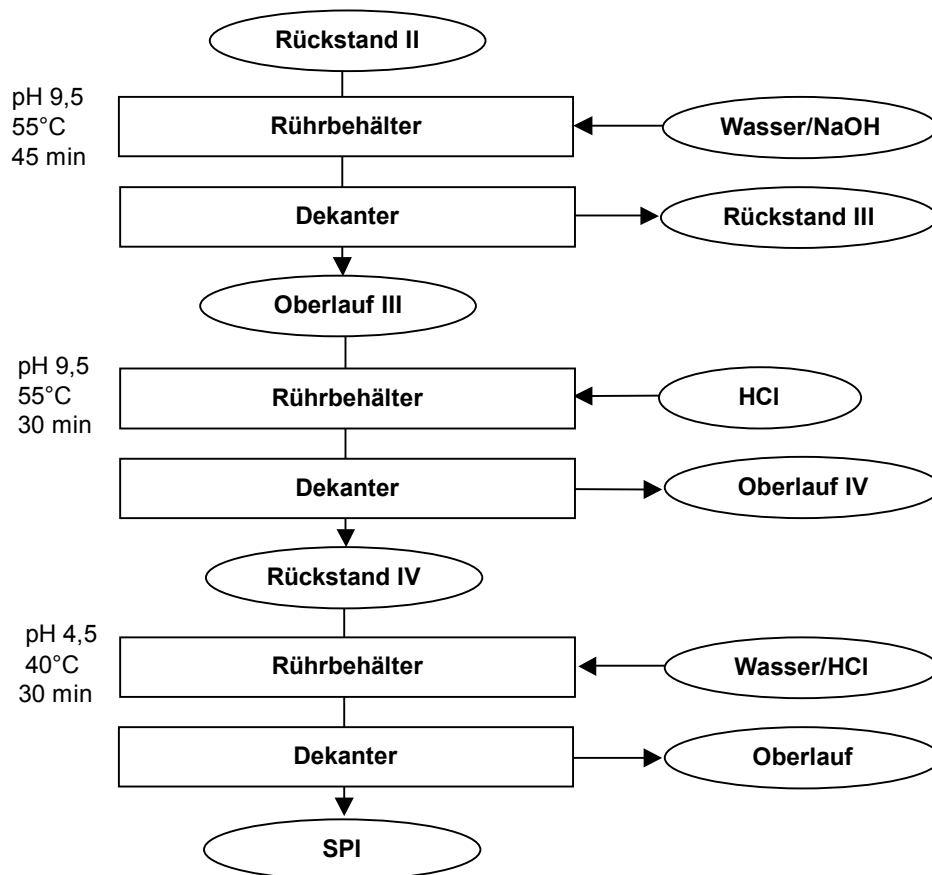
**Abb. 54:** Verfahrensfließbild des Pilotversuchs zur Herstellung eines Sojaproteinkonzentrats (SPC)

Die in der **Tab. 36** aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass es mit den eingestellten Verfahrensparametern nicht gelungen war, ein Sojaproteinkonzentrat herzustellen, welches in Bezug auf seinen Protein- und Ölgehalt konventionellen Produkten entsprochen hätte. Der Proteingehalt konnte nur geringfügig um 3 % auf 59,8 % erhöht werden. Außerdem konnte aufgrund des relativ hohen Ölgehalts im Rückstand II von 3,5 % der Ölgehalt im SPC nicht auf < 1 % abgesenkt werden.

**Tab. 36:** Öl- und Proteingehalt der im Verfahren zur SPC-Herstellung erhaltenen Fraktionen

Fraktion	Inhaltsstoffgehalt [%TS]	
	Öl	Protein
Rückstand II	3,5	56,5
Rückstand III	-	58,3
SPC	2,0	59,8

In der **Abb. 55** ist das Verfahrensfließbild des Versuchs für die Herstellung eines Sojaproteinisolats dargestellt. Die Durchführung des Versuchs erfolgte in Anlehnung an das konventionelle Verfahren zur Herstellung von Sojaproteinisolaten, welches zunächst eine Extraktion des Proteins zur Abtrennung der unlöslichen Nebenbestandteile aus entölten, getrockneten Soja-Flakes vorsieht [1,4]. Daran anschließend wird das extrahierte Protein zur Abtrennung der löslichen Nebenbestandteile gefällt und zur Erhöhung des Proteingehalts gewaschen [1,4]. Von dieser Vorgehensweise abweichend wurde bei den Pilotversuchen die Extraktion des Proteins aus dem feuchten Entölungsrückstand (Rückstand II) durchgeführt.



**Abb. 55:** Verfahrensfließbild des Pilotversuchs zur Herstellung eines Sojaproteinisolats (SPI)

Die in der **Tab. 37** dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es gelungen war, ein Sojaproteinisolat mit einem Proteingehalt von 90 % herzustellen. Die Extraktion des Proteins führte bereits zu einem Proteingehalt von ca. 77 % und war damit sogar höher als bei Versuchen zur SPI-Herstellung im Labormaßstab. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, dass in diesem Pilotversuch entsprechend der Vorgehensweise des konventionellen Verfahrens ein pH-Wert von 9,5 bei der Extraktion eingestellt wurde, während die Versuche im Labormaßstab vornehmlich bei einem pH-Wert von 8,0 durchgeführt worden waren. Der Proteingehalt des Rückstands III, der konventionell als Ballaststoffkonzentrat gewonnen wird, war aufgrund der weitreichenden Extraktion der Proteine entsprechend geringer als bei den Versuchen im Labormaßstab. Durch die anschließende Fällung und Waschung des Oberlaufs III konnte der Proteingehalt auf 90 % angehoben werden. Jedoch gelang es, wie bei der Herstellung des SPC auch hier nicht, den Ölgehalt im SPI wie bei konventionellen Produkten auf < 1 % abzusenken.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es mit den Pilotversuchen gelang, eine sehr weitreichende Entölung des Sojamehls mit den eingesetzten Maschinen industrieller Baugröße zu erzielen. Es gelang dabei aber nicht, den Ölgehalt im Entölungsrückstand entsprechend den Technikumsversuchen auf einen Wert < 2 % einzustellen. Dementsprechend konnte auch der Ölgehalt in den daraus hergestellten Proteinprodukten nicht auf Werte < 1 % gesenkt werden.



Des Weiteren wurde mit diesen Versuchen nicht erreicht, ein Sojaproteinkonzentrat mit einer zu konventionellen Produkten gleichen Inhaltsstoffzusammensetzung herzustellen.

**Tab. 37:** *Durchschnittlicher Inhaltsstoffgehalt der im Verfahren zur SPI-Herstellung erhalten Fraktionen*

Fraktion	Inhaltsstoffgehalt [%TS]		
	TS	Öl	Protein
Oberlauf III	4,9	2,3	77,1
Rückstand III	16,1	2,0	29,9
Rückstand IV	24,5	-	88,1
SPI	31,8	3,2	90,1

Die hergestellten Produkte (Entölungsrückstand, SPC, SPI) wurden im Anschluss an die Pilotversuche mit einem Ultra-Rotor getrocknet. Dabei gelang es nicht, den Feuchtegehalt der Produkte auf einen Wert zu reduzieren, bei dem die Produkte ausreichend haltbar waren. Der Feuchtegehalt der Produkte lag bei ca. 11 %. Ein weiteres Problem der Trocknung mit Hilfe des Ultra-Rotors bestand darin, dass die Produkte stark nach IPA rochen. Aufgrund dieser Problematik wurden alle weiteren in den Pilotversuchen hergestellten Produkte durch Sprühtrocknung getrocknet.

#### 4.9.4 Abschließender Pilotversuch zur Herstellung von Sojaproteinprodukten

In einem abschließenden Pilotversuch wurde versucht, sowohl den Ölgehalt im Entölungsrückstand auf < 2 % zu reduzieren als auch den Proteingehalt der Produkte auf den von konventionellen Produkten einzustellen. Die Entölung wurde insbesondere dadurch erhöht, dass die Maische in zwei direkt aufeinanderfolgenden HD-Durchgängen mit zwei Homogenisatoren aufgeschlossen wurde. Entsprechend des Technikumsverfahrens wurde die Resuspendierung des Rückstands I mit dem vom Öl getrennten Oberlauf I durchgeführt.

In der **Abb. 56** ist der Verfahrensablauf des Versuchs zur Entölung des Sojamehls dargestellt. Die Trennung des Oberlaufs I erfolgte dabei mit einem Tellerseparator in die drei Phasen: Öl I, Mittelphase I und Konzentrat I. Zur Resuspendierung des Rückstands I wurde dieser mit der Mittelphase I und dem Konzentrat I gemischt und erneut bei 200 bar homogenisiert. Die Trennung der Maische erfolgte analog der o.g. Vorgehensweise zunächst mit einem Dekanter in Rückstand I und Oberlauf I. Zur Abtrennung des Öls wurde ein Tellerseparator eingesetzt, mit dem der Oberlauf in die Phasen: Öl I, Mittelphase I und Konzentrat I getrennt wurde.

Die Mittelphase I und das Konzentrat I wurden mit dem Dekanter-Rückstand I gemischt und erneut bei 200 bar homogenisiert. Die aufgeschlossene Maische wurde mit dem Dekanter in Rückstand II und Oberlauf II und letzterer mit dem Tellerseparator in die Phasen: Öl II, Mittelphase II und Konzentrat II getrennt.

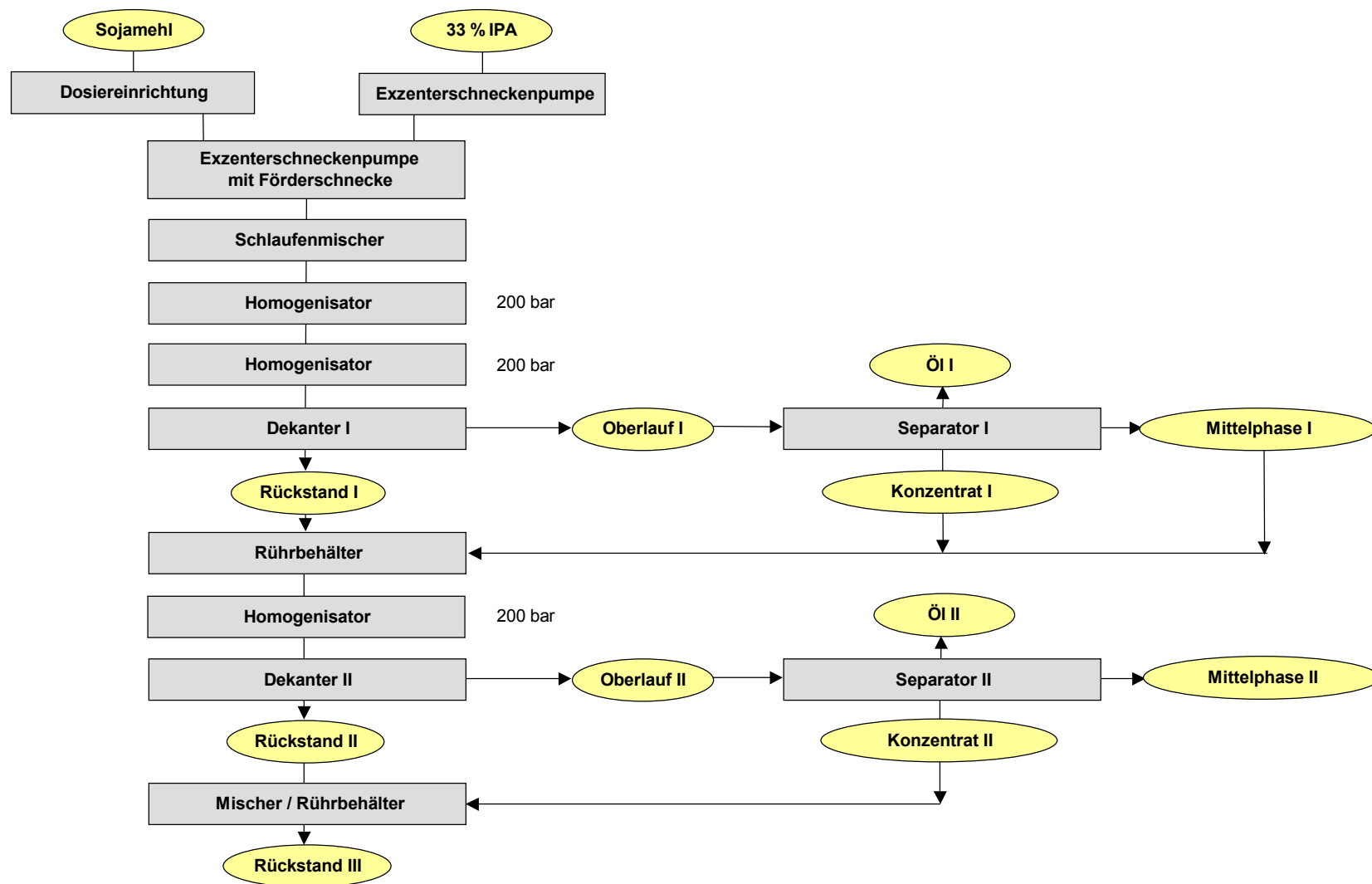


Abb. 56: Verfahrensfließbild des Pilotversuchs zur Entölung des Sojamehls

Die in der **Tab. 38** dargestellten Ergebnisse des Pilotversuchs zur Entölung des Sojamehls zeigen u.a., dass bereits nach der ersten Dekantation ein Ölgehalt im Rückstand von 3,3 % eingestellt werden konnte. Dieser lag damit in einem ähnlichen Bereich wie der unter vergleichbaren Versuchsbedingungen im Technikumsmaßstab erzielte. Damit zeigte sich, dass die Homogenisierung der Maische mit zwei HD-Durchgängen für die Reduzierung des Ölgehalts von Vorteil war. Es ist außerdem davon auszugehen, dass der TS-Gehalt des Zulaufs mit durchschnittlich 25,4 % und der TS-Gehalt des Rückstands von ca. 34 % die Entölung begünstigten.

**Tab. 38:** *Durchschnittlicher Inhaltsstoffgehalt der im Verfahren erhalten Fraktionen*

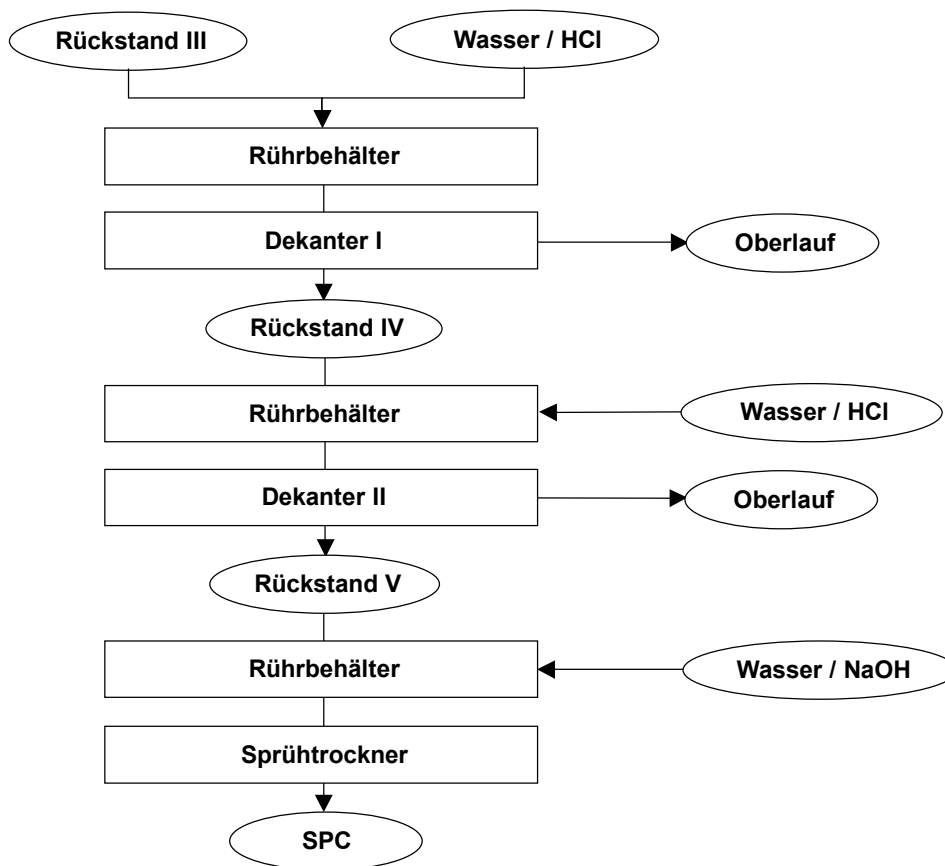
Fraktion	Inhaltsstoffgehalt [%TS]		
	TS	Öl	Protein
Zulauf Dekanter I	25,4	23,1	40,4
Rückstand I	33,9	<b>3,3</b>	-
Oberlauf I / Zulauf Separator I	20,8	52,8	-
Mittelphase I	11,8	10,3	-
Konzentrat I	13,3	2,3	-
Mischung Mittelphase I und Konzentrat I	11,9	8,0	-
Zulauf Dekanter II	23,1	4,3	-
Rückstand II	28,1	<b>1,6</b>	51,7
Oberlauf II / Zulauf Separator II	15,4	13,6	44,0
Mittelphase II	10,1	8,4	45,0
Konzentrat II	16,2	<b>2,5</b>	53,1

Aus der Tabelle kann außerdem entnommen werden, dass mit dem Separator I der Ölgehalt im Konzentrat auf 2,3 % gesenkt werden konnte. Die Mittelphase enthielt mehr Öl von durchschnittlich 10,3 %. Durch die Mischung der beiden Phasen stellte sich ein Ölgehalt von 8,0 % ein. Dieser Ölgehalt entsprach damit dem der im Technikumsverfahren nach der Mischung von Feststoff I und Extrakt I nach der Trennung in der Becherzentrifuge erhalten worden war. Dementsprechend lag auch der Ölgehalt im Zulauf II in einem ähnlichen Bereich wie in den Technikumsversuchen. Durch die Resuspendierung des Feststoffs I konnte der Ölgehalt auf 1,6 % reduziert werden. Damit ergab sich ein identischer Ölgehalt im Rückstand II wie in den Technikumsversuchen. Folglich kann es als bewiesen angesehen werden, dass es möglich ist, den Ölgehalt im Sojamehl mit dem entwickelten Verfahren im industriellen Maßstab auf < 2 % einzustellen. Der Proteingehalt im Rückstand II war mit 51,7 % etwas kleiner als der im Technikumsverfahren erreichte.

Der Dekanter-Rückstand II wurde mit dem Separator-Konzentrat II gemischt (Rückstand III), um mit diesem Versuche zur Herstellung von Sojaproteinprodukten durchzuführen. Ein Teil

des Rückstands III wurde sprühgetrocknet, um damit Versuche zur kontinuierlichen Proteinextraktion durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Kap. 4.10 dargestellt.

Da es in den vorherigen Pilotversuchen nicht gelungen war, aus dem Entölungsrückstand ein Sojaproteinkonzentrat (SPC) mit einem Proteingehalt von 65 % mit wässrigen Isopropanollösungen herzustellen, wurden bei diesem Versuch die Kohlenhydrate wässrig extrahiert. Diese Vorgehensweise erfolgte in Anlehnung an ein konventionelles Verfahren zur Herstellung von SPC, bei dem die Extraktion unter Einstellung des pH-Werts auf den Isoelektrischen Punkt (IP) der Sojaproteine durchgeführt wird (**Abb. 57**) [1,4].



**Abb. 57:** Verfahrensfließbild des Pilotversuchs zur Herstellung eines Sojaproteinkonzentrats (SPC)

In der **Tab. 39** sind die Ergebnisse dieses Versuchs zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass der Proteingehalt im Endprodukt durch die Extraktion der Kohlenhydrate von ca. 51 % um mehr als 10 % auf 62 % angehoben werden konnte. Damit entsprach das hergestellte Produkt nicht ganz der Anforderung, die an den Proteingehalt von SPC gestellt werden. Untersuchungen zur Erhöhung des Proteingehalts des sprühgetrockneten SPC im Technikum zeigten aber, dass es möglich ist, diesen durch wässrige oder wässrig-alkoholische Extraktion weiter zu erhöhen. Weitere diesbezügliche Untersuchungen im Pilotmaßstab wurden deshalb nicht mehr durchgeführt.

Wie im Kap. 4.1 bereits gezeigt werden konnte, hing auch in diesem Fall der Messwert für den Ölgehalt im Produkt stark von der Art der Trocknung des Produkts ab. Der Ölgehalt der

Rückstände betrug nach der Gefriertrocknung 1,8 % und nach der Sprühtrocknung 0,6 %. Es ist davon auszugehen, dass die Sprühtrocknung eine feste Bindung des Öls an das Protein bewirkte. Dieses gebundene Öl konnte bei der analytischen Ölextraktion nicht freigesetzt werden, wodurch ein deutlich niedrigerer Ölgehalt in dem sprühgetrockneten als in dem gefriergetrockneten Produkt festgestellt wurde. Dieses technisch-analytische Kriterium ist von großer Bedeutung für die Beschreibung der Haltbarkeit der Produkte.

Der Ölgehalt im Produkt konnte durch die wässrige Extraktion im Gegensatz zur wässrig-alkoholischen Extraktion nicht weiter gesenkt werden. Deshalb wäre im Hinblick auf eine Optimierung der Produkteigenschaften über einen wässrig-alkoholischen Verfahrensschritt zur Herstellung von SPC nachzudenken, der in den Verfahrensablauf eingeschlossen werden könnte.

Des Weiteren kann aus der **Tab. 39** entnommen werden, dass die angewendete Sprühtrocknung unter den eingestellten Trocknungsbedingungen (vgl. Kap. 3.5.5) zu einen Restfeuchtegehalt im Produkt führte, bei dem es stabil gelagert werden kann (6,6 %).

**Tab. 39:** *Durchschnittlicher Inhaltsstoffgehalt der im Verfahren zur Herstellung eines Sojaproteinkonzentrats (SPC) erhalten Fraktionen*

Fraktion	Inhaltsstoffgehalt [%TS]		
	TS	Öl	Protein
Zulauf Dekanter I	6,7	1,8	51,3
Rückstand IV	25,9	1,8	60,8
Rückstand V	26,4	1,8	62,3
SPC <sub>sprühgetrocknet</sub>	93,4	(0,6)	62,3

Mit dem vorangegangenen Pilotversuch war bereits gezeigt worden, dass auch aus dem feuchten Entölungsrückstand ein SPI hergestellt werden konnte. Dementsprechend wurde auch bei diesem Pilotversuch ein SPI analog zu der o.g. Vorgehensweise hergestellt (vgl. **Abb. 53**).

Trotz der gleichen Vorgehensweise zur Herstellung von SPI konnte bei diesem Versuch der Proteingehalt im Produkt nicht auf 90 % angehoben werden (**Tab. 40**). Der Proteingehalt im Oberlauf IV war mit ca. 62 % auch deutlich geringer als der des Oberlaufs III im zuvor durchgeführten Pilotversuch mit 77 %. Dies ist wahrscheinlich auf die in diesem Versuch niedrigere Proteinlöslichkeit des Rückstands III im Vergleich zum Rückstand II des vorherigen Versuchs zurückzuführen. Die Überprüfung der Proteinlöslichkeit durch die Bestimmung des NSI wurde jedoch nicht durchgeführt, da aufgrund der langen Lagerdauer der feuchten Produkte bis zu ihrer Trocknung in wässrigem IPA eine Proteindenaturierung eingetreten und damit eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse erschwert war.

Durch eine nachträgliche Waschung des sprühgetrockneten Produkts im Technikumsmaßstab konnte der Proteingehalt jedoch von 86 % auf 90 % angehoben werden. Damit konnte gezeigt werden, dass durch entsprechende Optimierungsversuche ein SPI im Pilotmaßstab hergestellt werden kann. Bezüglich des Ölgehalts der erhaltenen Fraktionen und des sprühgetrockneten Produkts gelten die für das SPC gemachten Angaben.

**Tab. 40:** *Durchschnittlicher Inhaltsstoffgehalt der im Verfahren zur SPI-Herstellung erhalten Fraktionen*

Fraktion	Inhaltsstoffgehalt [%TS]		
	TS	Öl	Protein
Zulauf Dekanter I	6,5	1,8	51,3
Oberlauf III	4,6	1,3	62,3
Rückstand IV	19,0	1,5	81,2
Rückstand V	18,3	1,6	86,1
SPI <sub>sprühgetrocknet</sub>	94,9	(0,4)	86,1

Zusammenfassend kann damit festgestellt werden, dass es gelungen ist, den Ölgehalt im Entölungsrückstand mit industriellen Anlagen auf den gleichen Wert wie im Technikumsverfahren einzustellen. Das Ziel, den Ölgehalt im Entölungsrückstand für den industriellen Maßstab auf < 2 % reduzieren zu können, war somit erreicht.

Die Herstellung der Proteinprodukte aus dem Entölungsrückstand ist jedoch nicht vollständig gelungen, weil der Proteingehalt der Produkte nicht auf den nach der Definition für SPC und SPI erforderlichen Wert eingestellt werden konnte. Darin ist jedoch lediglich ein Optimierungsproblem zu sehen.

Aufgrund der relativ kurzen Prozessdauer der Pilotversuche wurde keine Bilanzierung der durchgeführten Verfahrensabläufe vorgenommen. Da zunächst das Erreichen von Ergebnissen, die gleich zu denen des Technikumsverfahrens sein sollten, im Vordergrund der Versuche stand, wurde keine längere Versuchsdauer angestrebt. Da die Vorgehensweise des abschließenden Pilotversuchs jedoch gleich zu der des Technikumsverfahrens war, ist davon auszugehen, dass bei einer längeren Versuchsdauer die aufzustellende Bilanz ebenfalls gleich zu der des Technikumsverfahrens sein würde.

#### **4.10 Kontinuierliche Proteinextraktion zur Herstellung von Sojaproteinisolaten**

Die Versuche zur kontinuierlichen Proteinextraktion aus dem getrockneten Entölungsrückstand mittels Scherung erfolgten in Anlehnung an die Versuche zur Herstellung von Sojaproteinisolaten im Labormaßstab (vgl. Kap. 4.5.2). In diesen Versuchen wurde auf der Grundlage des von HOWARD et al. [93] entwickelten Verfahrens das Protein dadurch in Lösung gebracht, dass eine aus dem Entölungsrückstand und Wasser hergestellte Suspension bei erhöhter Temperatur und leicht alkalischem pH-Wert mit einem Ultra-Turrax stark geschert wurde. Dazu wurde im Laborverfahren die Suspension im Becherglas in einem Ölbad auf die entsprechende Temperatur erwärmt und für eine bestimmte Zeit mit Hilfe eines Ultra-Turrax geschert.

Im Hinblick auf eine industrielle Umsetzung des Verfahrens sollte im Unterschied dazu bei diesen Versuchen untersucht werden, inwieweit durch eine kontinuierliche Gestaltung des Verfahrensablaufs mit einem Ultra-Turrax das Protein in Lösung gebracht werden könnte. Die dazu aufgebaute Versuchsanlage ist im Kap. 3.8 dargestellt und beschrieben. Der Einfluss der wichtigsten Prozessgrößen auf den aus dem Entölungsrückstand extrahierbaren Anteil an gelöstem Protein wurde mit einem systemanalytischen Ansatz ermittelt.

Die Systemanalyse geht davon aus, dass zwischen den Prozessgrößen und den Zielgrößen mit Regressionsgleichungen quantifizierbare funktionale Beziehungen bestehen. Für die Ermittlung dieser Beziehungen, die in einer multivariablen Abhängigkeit zueinander stehen, ist es erforderlich, einen Versuchsraum zu definieren, in welchem die Beziehungen ihre Gültigkeit haben. Dazu wurde ein Versuchsplan aufgestellt, in dem die Prozessgrößen (Temperatur, SL-Verhältnis, Scherintensität, Scherzeit) mit der Zielgröße (gelöstes Protein) korreliert wurden.

Die Auswahl der voneinander unabhängigen, variablen Prozessgrößen für die Aufstellung eines fraktionierten Faktorenversuchsplans zur Lösung der Aufgabe erfolgte in Anlehnung an die im Labormaßstab ermittelten Einflüsse auf den Anteil des gelösten Proteins. In den Untersuchungen konnte u.a. gezeigt werden, dass der pH-Wert, das SL-Verhältnis, die Extraktionstemperatur und die Scherzeit einen Einfluss auf die Extrahierbarkeit des Proteins ausübten. In den hier beschriebenen Versuchen wurde analog zum konventionellen Verfahren zur Herstellung von SPI der pH-Wert konstant für alle Versuche auf 9,0 eingestellt. Aufgrund der Verwendung eines zum Labormaßstab verschiedenen Ultra-Turrax wurde zusätzlich der Einfluss der Scherintensität untersucht, die über die Drehzahl des Ultra-Turrax eingestellt wurde. Zur Definition des Versuchsraums wurden die Prozessgrößen auf drei Niveaus variiert (vgl. Tab. 7). Dazu wurde ein Faktorenversuchsplan aufgestellt und nach dem „Central Composite Design“ fraktioniert. Dadurch konnte der Versuchsumfang von 81 auf 25 Versuche reduziert werden, ohne die Aussagekraft der Versuchsergebnisse einzuschränken.

Der Zusammenhang zwischen den beeinflussenden Prozessgrößen und der beeinflussten Zielgröße wurde durch statistische Auswertung auf der Grundlage der polynomischen Regressionsrechnung für den definierten Versuchsraum quantifiziert. Dabei wurde von einem Polynom 2. Ordnung als Gleichungsansatz ausgegangen. Diese Regressionsgleichung berück-

sichtigt die linearen, quadratischen und interaktiven Wirkungen der vier unabhängigen Faktoren.

**Tab. 41:** Regressionskoeffizienten für die Abhängigkeit der Zielgröße (gelöstes Protein) von den Prozessgrößen

Prozessgröße	Wirkung	Regressionskoeffizient Gelöstes Protein [%]
	Konstante	77,73 <sup>3)</sup>
Temperatur	linear	12,72 <sup>3)</sup>
SL-Verhältnis		1,90 <sup>2)</sup>
Scherintensität		1,05 <sup>1)</sup>
Scherzeit		5,37 <sup>3)</sup>
Temperatur	quadratisch	- 13,35 <sup>3)</sup>
SL-Verhältnis		- 0,20
Scherintensität		2,07
Scherzeit		- 3,08 <sup>2)</sup>
Temperatur – SL-Verhältnis	interaktiv	0,14
Temperatur – Scherintensität		- 0,32
Temperatur – Scherzeit		- 3,89 <sup>3)</sup>
SL-Verhältnis – Scherintensität		- 0,12
SL-Verhältnis – Scherzeit		- 0,93 <sup>1)</sup>
Scherintensität – Scherzeit		- 0,56
Bestimmtheitsmaß R <sup>2</sup>		0,995

1) P > 95 % 2) P > 99 % 3) P > 99,9 %

Die **Tab. 41** zeigt die berechneten Regressionskoeffizienten für die Abhängigkeit der Zielgröße von den Prozessgrößen. Für die Auswertung wurden nur die mit über 95 % statistisch gesicherten Ergebnisse herangezogen.

In der **Tab. 41** ist zu sehen, dass für alle untersuchten Prozessgrößen eine signifikante, positive, lineare Wirkung auf die Zielgröße (gelöstes Protein) bestand. Die Größe des Regressionskoeffizienten ist ein Maß für den Einfluss der Variablen auf die funktionale Beziehung. Damit zeigte sich, dass die Temperatur den deutlich größten Einfluss auf die Zielgröße ausübte. Die Scherzeit hatte ebenfalls einen großen Einfluss auf die Zielgröße. Die Scherintensität hatte im untersuchten Versuchsraum den kleinsten Einfluss auf den Anteil des gelösten Proteins. Einen etwas größeren Einfluss als die Scherintensität übte das eingestellte SL-Verhältnis auf die Zielgröße aus.



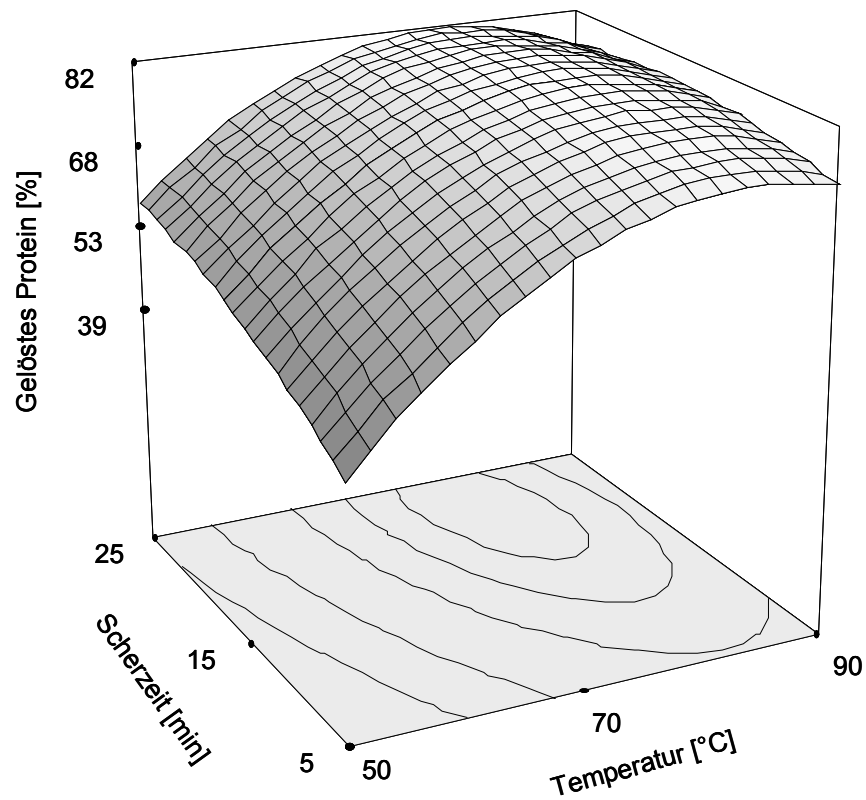
Die Temperatur und die Scherzeit besaßen zusätzlich einen signifikanten negativen quadratischen Einfluss auf die Zielgröße. In dem gewählten Versuchsraum bestand sowohl zwischen der Temperatur und der Scherzeit als auch dem SL-Verhältnis und der Scherzeit eine negative interaktive Wirkung auf die Zielgröße.

Das in der Tabelle angegebene Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für die Regressionsgleichung zeigt, dass durch diese der Zusammenhang zwischen den Prozessgrößen und der Zielgröße im Versuchsraum sehr genau beschrieben werden konnte.

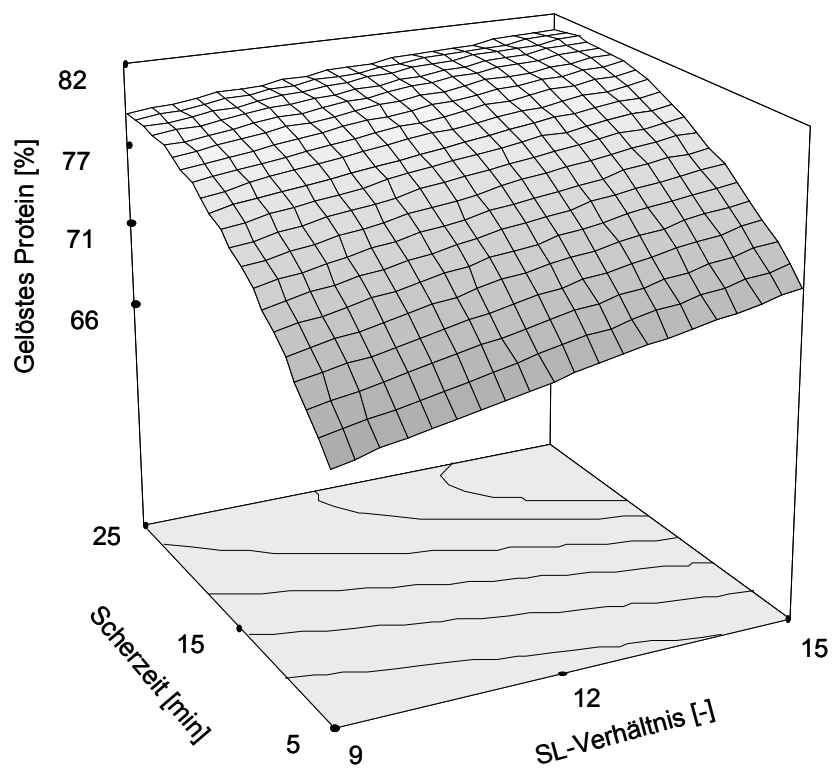
Die Response-Surface-Plots für die Abhängigkeit der Zielgröße von den Prozessgrößen sind in den **Abb. 58** bis **60** dargestellt. Die darin abgebildeten Flächen zeigen den Verlauf der Abhängigkeit der Zielgröße von zwei Prozessgrößen bei Einstellung der anderen Prozessgrößen auf dem „Null-Niveau“ (vgl. Kap.3.8).

In der **Abb. 58** ist die Abhängigkeit der Zielgröße von der Temperatur und der Scherzeit dargestellt. Die lineare Wirkung der beiden Prozessgrößen war, wie bereits erwähnt, positiv. Somit hatte sowohl die Erhöhung der Temperatur als auch der Scherzeit eine Zunahme des Anteils an gelöstem Protein zur Folge. Da die Temperatur jedoch eine negative quadratische Wirkung hatte, zeigt sich an der Kurve deutlich, dass der Einfluss der Temperatur auf die Zielgröße einem maximalen Wert zustrebte. Daraus wird deutlich, dass eine Temperaturerhöhung über den maximalen Wert keine weitere Erhöhung der Zielgröße zur Folge gehabt hätte. Da zusätzlich die beiden Prozessgrößen eine negative interaktive Wirkung auf die Zielgröße ausübten, zeigte es sich, dass bei einer Temperatur von 50°C die Zielgröße mit der Scherzeit stärker anstieg als bei der im Versuchsraum festgelegten maximalen Temperatur von 90°C. Daraus wird deutlich, dass bei den im untersuchten Versuchsraum höheren Temperaturen die Scherzeit einen deutlich geringeren Einfluss auf die Zielgröße ausübte als bei den niedrigeren. Die positive lineare Wirkung der Scherzeit auf die Zielgröße war somit für die im gewählten Versuchsraum maximale Temperatur aufgehoben.

Die Zielgröße erreichte bei einer Temperatur von 70°C und einer Scherzeit von 25 min 79,2 %. Aus der abgebildeten Fläche kann abgeleitet werden, dass die Zielgröße bei einer Temperatur von 78°C und einer Scherzeit von 22 min ihren maximalen Wert erreicht hätte.



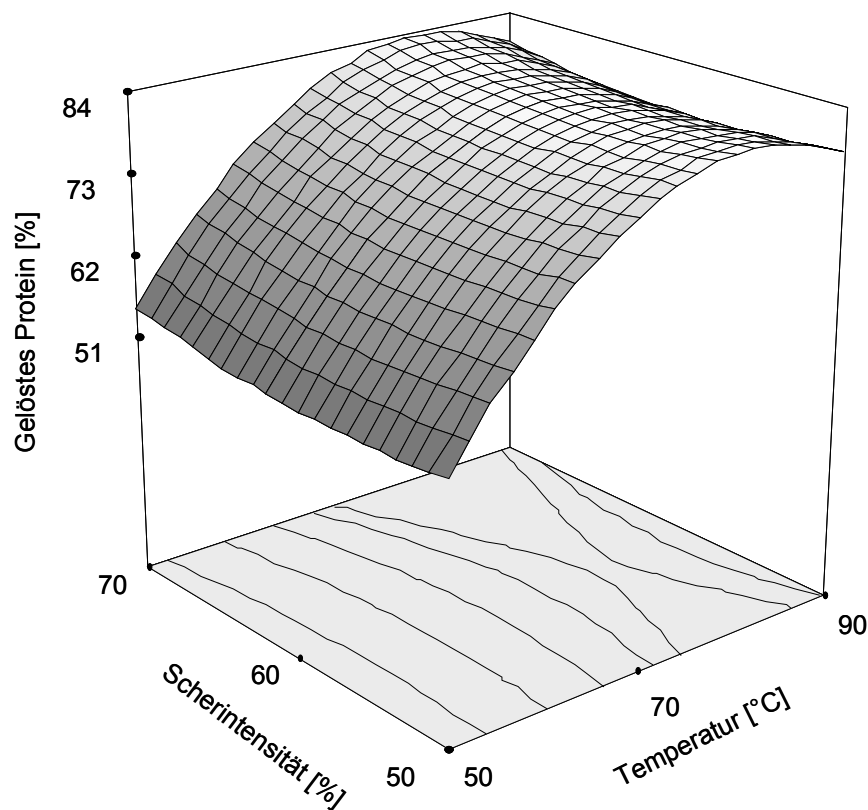
**Abb. 58:** Einfluss der Temperatur und der Scherzeit auf das gelöste Protein (SL-Verhältnis: 12, Scherintensität: 60 %) ( $R^2=0,995$ )



**Abb. 59:** Einfluss des SL-Verhältnisses und der Scherzeit auf das gelöste Protein (Temperatur: 70°C, Scherintensität: 60 %) ( $R^2=0,995$ )

Die **Abb. 59** zeigt den Einfluss der Scherzeit und des SL-Verhältnisses auf die Zielgröße. Da die linearen Regressionskoeffizienten beider Prozessgrößen positiv waren, übte sowohl die Erhöhung des SL-Verhältnisses als auch die Erhöhung der Scherzeit eine positive Wirkung auf die Zielgröße aus. Zwischen den Prozessgrößen bestand darüber hinaus eine negative interaktive Wechselwirkung, sodass bei der maximalen Scherzeit von 25 min die positive lineare Wirkung des SL-Verhältnisses vernachlässigbar klein wurde. Bei den in der Abbildung dargestellten Prozessgrößen ergab sich der höchste Wert für die Zielgröße von 81,2 % bei einer Scherzeit von 25 min und einem SL-Verhältnis von 1:15.

Die kleinste linear positive und signifikante Wirkung auf die Zielgröße besaß die Scherintensität. Darüber hinaus war weder die quadratische Wirkung der Scherintensität und den anderen Prozessgrößen noch die interaktive zwischen der Scherintensität und der Temperatur sowie dem SL-Verhältnis signifikant (**Abb. 60**).



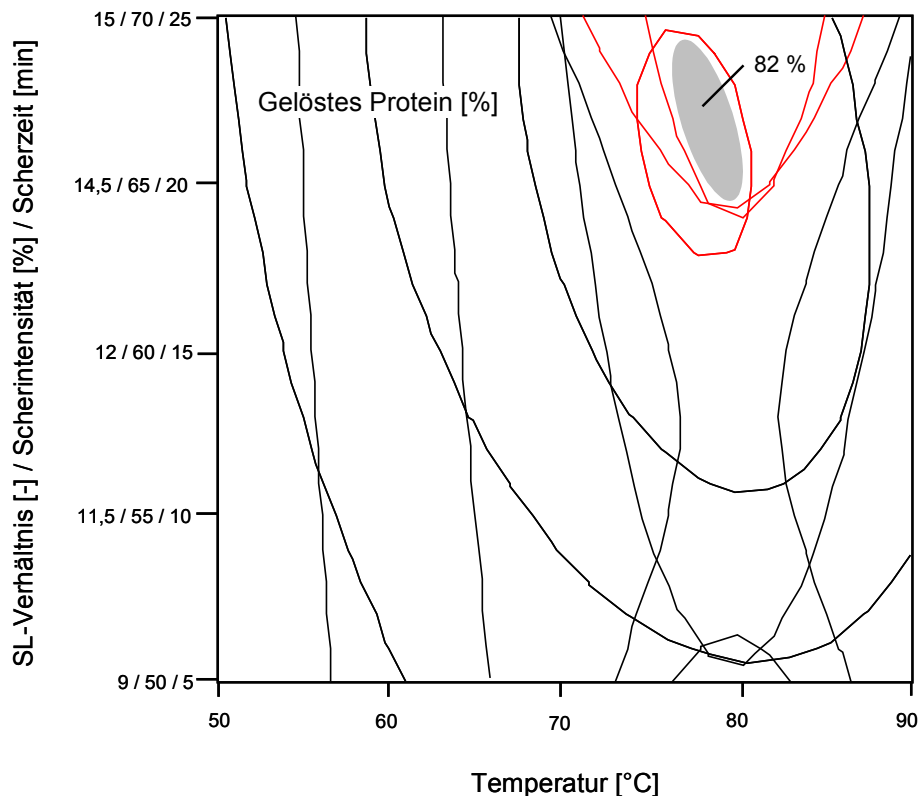
**Abb. 60:** Einfluss der Temperatur und der Scherintensität auf das gelöste Protein (SL-Verhältnis: 12, Scherzeit: 15 min) ( $R^2=0,995$ )

Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass sich die Scherintensität bei der Niveaufestlegung entweder bereits in einem Optimum befand oder die Abstände zwischen den Niveaus zu klein waren. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf den energetischen Aufwand von Interesse, weil davon auszugehen ist, dass der positive Einfluss auf die Zielgröße bei gleicher Scherzeit mit einer wesentlich kleineren Scherintensität erzielt werden könnte oder umgekehrt. Dieser Frage müsste bei der Auslegung einer Anlage technischer Größenordnung gesondert nachgegangen werden. Darauf wurde hier verzichtet, weil die mit dem Ultra-Turrax einstellbare Scherintensität nicht auf andere Aggregate hochgerechnet werden konnte. Das

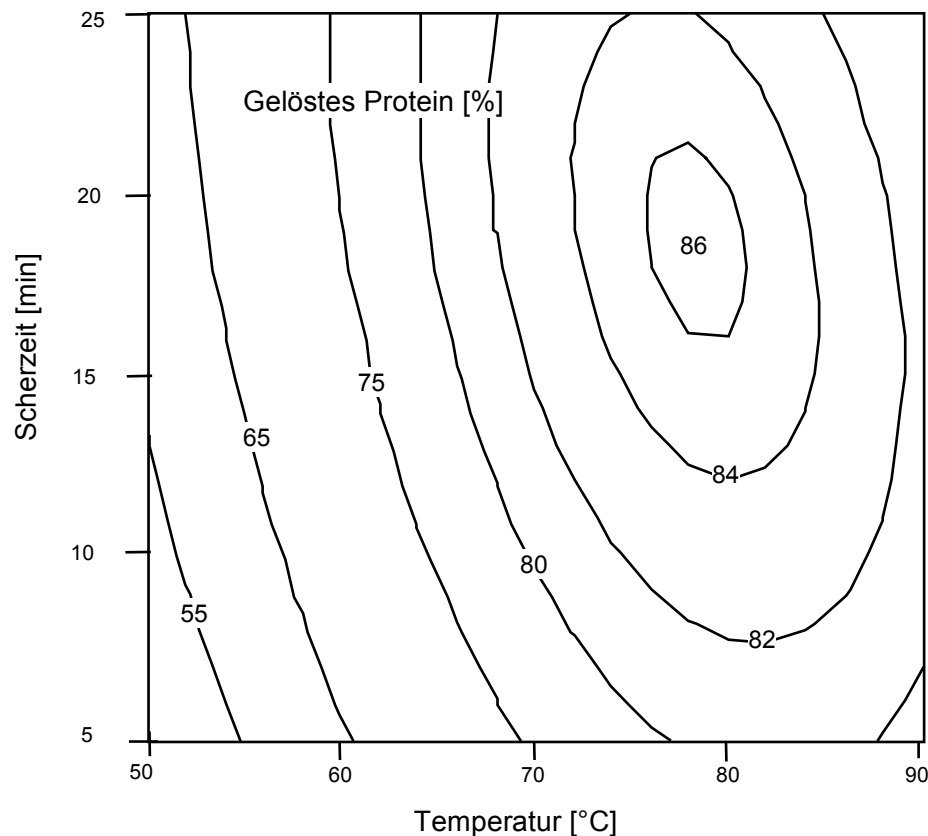
ergab sich aus dem Aufbau der Anlage, die bei hohem Umlaufvolumenstrom (300 l/h) eine systembedingte Bypassführung des Volumenstroms durch den Ultra-Turrax beinhaltet, dessen Pumpleistung unter den Versuchsbedingungen nicht gemessen werden konnte.

Die **Abb. 61** zeigt eine grafische Auswertung für die Einstellung der untersuchten Prozessgrößen zur Erzielung des maximalen Werts für die Zielgröße, die mit dem Programm Design-Expert ermittelt worden ist. Der maximale Wert für die Zielgröße kann aus der Schnitthfläche der Einzelkurven abgelesen werden. Danach könnte eine maximale Löslichkeit für das Protein von 82 % mit einem SL-Verhältnis von 1:14,7, einer Scherrate von 67 %, einer Temperatur von ca. 78°C in einer Scherzeit von 22 min erreicht werden.

Im Hinblick auf die Optimierung des Verfahrens kann aus der **Abb. 62** entnommen werden, dass es auch möglich wäre, 80 % gelöstes Protein bei einer Scherzeit von 5 min und einer Temperatur von 78°C zu erreichen, wenn das SL-Verhältnis 1:15 und die Scherintensität 70 % betragen würde. Damit ist ein Weg aufgezeigt, bei Begrenzung der Löslichkeit des Proteins auf einen hohen Wert, die Scherzeit deutlich reduzieren zu können. Im Hinblick auf eine industrielle Umsetzung des Verfahrens, bei der eine kurze Scherzeit verfahrenstechnisch von Vorteil wäre, könnte somit bei gleicher Temperatur durch eine geringfügige Anhebung des SL-Verhältnisses und der Scherintensität ein nahezu gleiches Ergebnis für die Löslichkeit bei deutlich kürzerer Scherzeit erzielt werden. Bezogen auf das dargestellte Beispiel könnte die Leistung einer solchen Anlage bei Absenkung der Löslichkeit des Proteins von 82 auf 80 % um den Faktor 4 gesteigert werden.



**Abb. 61:** Einfluss der Prozessgrößen auf das gelöste Protein ( $R^2=0,995$ )



**Abb. 62:** Einfluss der Prozessgrößen auf das gelöste Protein ( $R^2=0,995$ )

## 4.11 Funktionelle Eigenschaften der hergestellten Produkte

Für den Einsatz von Proteinprodukten in Lebensmitteln ist die Kenntnis ihrer funktionellen Eigenschaften von Bedeutung. Daher wurden die nach dem neuen Verfahren hergestellten Proteinprodukte bezüglich ihrer funktionellen Eigenschaften untersucht und mit kommerziellen Proteinprodukten verglichen.

### 4.11.1 Funktionelle Eigenschaften der im Labormaßstab hergestellten Produkte

Zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit der Messergebnisse erfolgten die Untersuchungen in Zusammenarbeit mit den Forschungslaboratorien der Fa. Cerestar, Belgien. Als Vergleichsprodukte dienten ein Sojaproteinkonzentrat (SPC, Danpro-S TS) sowie ein Sojaproteinisolat (SPI, S90), welche von der Fa. Gewürzmüller bezogen wurden.

Für die Bestimmung der funktionellen Eigenschaften wurden fünf verschiedene Sojaproteinprodukte nach den im Kap. 3.5 beschriebenen Verfahren im Labormaßstab hergestellt. Für die nach dem entwickelten Verfahren hergestellten Proteinprodukte gelten dabei die folgenden Abkürzungen. Die Konzentrate SPC-IPA und SPC-IPA,gg wurden aus dem feuchten Entölungsrückstand mittels wässrig-alkoholischer Extraktion hergestellt. SPC-IPA,gg wurde dabei im Gegensatz zu allen anderen Produkten gefrier- und nicht sprühgetrocknet. Die Herstellung des Konzentrats SPC-MT und des Isolats SPI-MT erfolgte aus dem trockenen

Entölungsrückstand mittels mechanisch-thermischer Modifizierung. Das Isolat SPI-IPA,MT wurde durch mechanisch-thermische Modifizierung des Produkts SPC-IPA hergestellt.

Die nachfolgende **Tab. 42** zeigt den Protein- und Ölgehalt der nach dem entwickelten Verfahren hergestellten Produkte im Vergleich zu den mituntersuchten kommerziellen Produkten.

**Tab. 42:** *Inhaltsstoffzusammensetzung der hergestellten Sojaproteinprodukte im Vergleich zu kommerziellen Sojaproteinprodukten*

Produkt	Inhaltsstoffgehalt [% TS]	
	Protein	Öl
SPC <sup>1)</sup>	67,3	0,5
SPI <sup>1)</sup>	89,4	0,3
SPC-IPA	63,3	0,3
SPC-IPA, gg	65,1	0,6
SPC-MT	84,5	0,3
SPI-IPA, MT	93,5	0,1
SPI-MT	90,3	0,2

1) Produkt von der Fa. Gewürzmüller bezogen

Aus der Tabelle kann entnommen werden, dass die hergestellten Proteinprodukte nach dem neuen Verfahren Proteingehalte zwischen 63 und 93 % aufwiesen. Die Proteingehalte der Produkte waren damit vergleichbar zu denen der Referenzprodukte (SPC und SPI). Die Produkte SPC-IPA,gg und SPC-MT können aufgrund ihres Proteingehalts von > 65 % als Proteinkonzentrate, die Produkte SPC-IPA,MT und SPI,MT als Proteinisolate bezeichnet werden, da sie einen Proteingehalt von > 90 % besitzen. Das SPC-IPA erfüllt mit einem Proteingehalt von 63,3 % nicht ganz die Kriterien für ein Sojaproteinkonzentrat. Trotzdem soll für das Produkt im Rahmen dieser Arbeit die Bezeichnung „SPC“ verwendet werden, da die Voruntersuchungen zur Herstellung von Sojaproteinkonzentraten gezeigt hatten, dass unter den für dieses Produkt gewählten Herstellungsbedingungen ein Proteingehalt von 65 % prinzipiell erreichbar ist (Kap. 4.5.1). Der geringfügig niedrigere Proteingehalt hatte sich wahrscheinlich aus der Größe des Versuchsansatzes ergeben, der im Vergleich zu dem der Voruntersuchungen wesentlich größer war. Dadurch waren die Verfahrensbedingungen nicht ganz an die der Vorversuche angepasst.

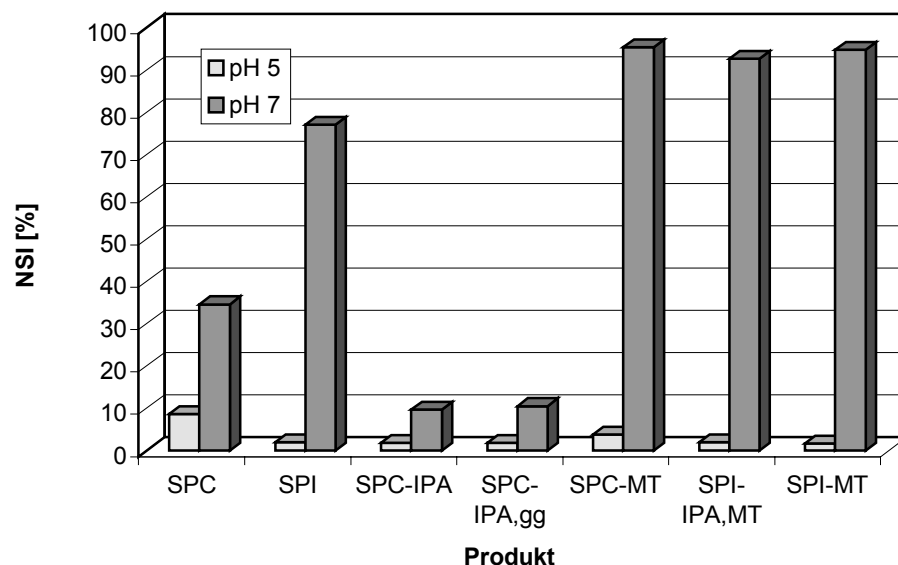
Alle hergestellten Produkte besaßen einen Restölgehalt von < 1 %. Damit wiesen die Produkte einen vergleichbar kleinen Restölgehalt auf wie die auf konventionellem Weg hergestellten. Mit diesen niedrigen Restölgehalten wird eine wesentliche Voraussetzung für die sensorische Stabilität der Produkte erfüllt. Angaben über die sensorischen Eigenschaften der Produkte sind in Kap. 4.13 aufgeführt.

Damit kann festgestellt werden, dass im Labormaßstab mit dem entwickelten Verfahren der gesamte Bereich der konventionellen Herstellung von Sojaproteinprodukten, bezogen auf ihre wesentlichen analytischen Kriterien, die im Protein- und Restölgehalt bestehen, abgedeckt werden kann.

#### 4.11.1.1 Proteinlöslichkeit

Als das entscheidende funktionelle Kriterium wurde die Proteinlöslichkeit der Produkte untersucht, da die funktionellen Eigenschaften der Produkte insbesondere von ihrer Löslichkeit bzw. von ihrer Dispergierbarkeit abhängen [10,11,42,60]. Die Löslichkeit der Proteinprodukte wurde dabei bei pH-Werten von 5 und 7 untersucht. Damit erfolgte die Untersuchung sowohl im neutralen als auch leicht sauren pH-Wert Bereich, in dem die Sojaproteine ihr Löslichkeitsminimum besitzen.

Aus der **Abb. 63** geht hervor, dass die Proteinlöslichkeit vom Herstellungsverfahren der Proteinprodukte abhing. So betrug die Löslichkeit der durch wässrig-alkoholische Extraktion erhaltenen Produkte (SPC-IPA; SPC-IPAgg) bei einem pH-Wert von 7 weniger als 10 %. Wie bereits aufgezeigt wurde, kommt es durch die Anwendung der wässrig-alkoholischen Entölung zu einer Herabsetzung der Proteinlöslichkeit im entölten Sojamehl (SM) mit NSI-Werten von ca. 34 %. Die anschließende wässrig-alkoholische Extraktion zur Herstellung von Proteinkonzentraten verminderte somit die Löslichkeit noch einmal um über 20 %. Die Löslichkeit war damit deutlich geringer als die des Referenzprodukts SPC. Bei diesem Produkt handelte es sich laut Herstellerangaben jedoch um ein sog. funktionelles SPC, welches einen höheren NSI-Wert aufweist als die üblicherweise mittels wässrig-alkoholischer Extraktion hergestellten Konzentrate. Diese besitzen NSI-Werte zwischen 5 und 10 % und sind damit vergleichbar zu denen der hergestellten Konzentrate [8]. Beim Vergleich der NSI-Werte der Produkte SPC-IPA und SPC-IPA,gg ist des Weiteren zu sehen, dass die Trocknungstechnik in diesem Fall offenbar keinen Einfluss auf die Höhe des NSI ausübte.



**Abb. 63:** Proteinlöslichkeit der hergestellten Proteinprodukte im Vergleich zu zwei kommerziellen Sojaproteinprodukten in Abhängigkeit vom pH-Wert

Im Gegensatz dazu wiesen die mittels mechanisch–thermischer Modifizierung (MT) hergestellten Produkte bei einem pH-Wert von 7 sehr hohe NSI-Werte von über 90 % auf. Durch die Anwendung des Modifizierungsverfahrens konnte somit die Proteinlöslichkeit deutlich angehoben werden und war damit sogar höher als die des untersuchten Referenzprodukts SPI. Besonders deutlich war die Anhebung der Proteinlöslichkeit beim Produkt SPI-IPA,MT zu erkennen, welches durch mechanisch-thermische Modifizierung aus dem Produkt SPI-IPA hergestellt worden war. Der NSI konnte durch diese Vorgehensweise von unter 10 % auf über 90 % angehoben werden.

Wie erwartet, waren die NSI-Werte in der Nähe des Löslichkeitsminimums der Sojaproteine bei pH-Wert 5 gegenüber pH-Wert 7 deutlich vermindert. Sie lagen zwischen 1,9 und 3,7 % und waren damit vergleichbar zu denen der Referenzprodukte.

In diesem Zusammenhang wurde zusätzlich die Löslichkeit des Sprühtrocknungsrückstands des Produkts SPI-MT untersucht, welcher im Sprühtrockner verblieb und damit einer längeren thermischen Belastung ausgesetzt war. Wie in der **Tab. 43** zu sehen ist, war die Löslichkeit des thermisch länger beanspruchten Produkts um ca. 15 % vermindert. Dieses Produkt wurde auch in einigen Untersuchungen zur Bestimmung der funktionellen Eigenschaften mit herangezogen. Es wird im Folgenden mit der Abkürzung SPI-MT,RS bezeichnet.

**Tab. 43:** *Vergleich der NSI-Werte bei pH 7 eines mittels Sprühtrocknung getrockneten Produkts (SPI-MT) zu dem im Sprühtrockner verbleibenden Rückstand (SPI-MT,RS)*

Eigenschaft	SPI-MT	SPI-MT,RS
NSI [%]	94,8	80,2

Durch die Untersuchung der Proteinlöslichkeit konnte deutlich gemacht werden, dass es möglich ist, Proteinprodukte mit jeder gewünschten Proteinlöslichkeit herzustellen.

#### 4.11.1.2 Wasser- und Fettbindekapazität

Die Wasserbindekapazität (WBC) der untersuchten Proteinprodukte betrug zwischen 3,7 und ca. 7 g/g (**Tab. 44**). Damit war die WBC der hergestellten Proteinprodukte mit der kommerzieller Produkte vergleichbar (Angaben Cerestar). Im Vergleich dazu hatte das untersuchte Sojamehl (SM) eine geringfügig kleinere WBC mit 2,6 g/g.

Die Fettbindekapazität (FBC) der untersuchten Produkte betrug zwischen 0,93 und 2,60 g/g (**Tab. 44**) und entsprach der der konventionellen Sojaproteinprodukte (Angaben Cerestar). Wie in der Tabelle zu sehen ist, hatte vor allem die von der Trocknungstechnik ausgehende thermische Belastung der Produkte einen Einfluss auf die Fettbindekapazität. So lag die Fettbindung des gefriergetrockneten SPC-IPA mit 2,1 % deutlich über der des sprühtrockneten Konzentrats mit 1,7 g/g. Die FBC des Sprühtrocknungsrückstands SPI-MT,RS war mit 2,6 g/g sogar über 2,5 mal größer als die des SPI-MT. Der Grund für die



Unterschiede liegt wahrscheinlich in der durch die Trocknungstechnik verursachten unterschiedlichen Porosität der Produktpartikel begründet.

Die Produkte, bei denen eine mechanisch-thermische Modifizierung erfolgte, wiesen eine fast identische FBC zwischen 0,9 und 1,0 g/g auf. Diese war damit etwas geringer als die des Referenzprodukts SPI.

**Tab. 44:** *Wasserbindekapazität der hergestellten Sojaproteinprodukte im Vergleich zu kommerziellen Sojaproteinprodukten*

Produkt	WBC [g/g]	FBC [g/g]
SPC	4,0 <sup>1)</sup>	0,8 <sup>1)</sup>
SPI	6,5 <sup>1)</sup>	1,2 <sup>2)</sup>
SPC-IPA	3,7	1,7
SPC-IPA,gg	3,8	2,1
SPC-MT	3,9 <sup>3)</sup>	1,0
SPI-IPA,MT	3,7 <sup>3)</sup>	0,9
SPI-MT	> 7,0 <sup>3)</sup>	0,9
SPI-MT,RS	7,0 <sup>3)</sup>	2,6
SM	2,6	1,2

1) Angaben Cerestar

2) Literaturangabe [4]

3) näherungsweise Schätzwerte

Im Gegensatz dazu wies das hergestellte Konzentrat SPC-IPA eine FBC von 1,7 g/g auf. In der Literatur sind Werte für die FBC von Sojaproteinprodukten zwischen 0,8 und 1,5 g/g angegeben, wobei Isolate gegenüber Konzentraten eine höhere FBC aufweisen [4]. Somit hatte das hergestellte SPC eine etwas höhere FBC.

#### 4.11.1.3 Emulgiereigenschaften

Die Emulgiereigenschaften von Proteinprodukten können mit unterschiedlichen Methoden bestimmt werden. Das Messergebnis hängt deshalb stark von der verwendeten Methode ab. Damit ein möglichst großer Überblick über die Eigenschaften der Produkte erhalten werden konnte, wurde die Emulgierkapazität, die Emulgieraktivität und die Emulsionsstabilität bestimmt.

### - Emulgierkapazität

In der **Tab. 45** sind die Ergebnisse der so bestimmten Emulgierkapazität (EC) der untersuchten Proben dargestellt. Bis auf zwei wiesen alle Produkte ähnliche EC im Bereich zwischen 207 und 274 % auf. Diese waren damit um mehr als 100 % kleiner als die der kommerziellen Vergleichsprodukte.

**Tab. 45:** *Emulgierkapazität (EC) der hergestellten Proteinprodukte im Vergleich zu kommerziellen Sojaproteinprodukten*

Produkt	EC [%]
SPC	360 <sup>1)</sup>
SPI	386 <sup>1)</sup>
SPC-IPA	2)
SPC-IPA, gg	2)
SPC-MT	262
SPI-IPA, MT	208
SPI-MT	270
SPI-MT,RS	274
SM	207

1) Angaben Cerestar

2) keine Emulsionsbildung

Mit den hergestellten Konzentraten konnte keine Emulsion gebildet werden. Dies liegt eventuell in der geringen Löslichkeit der Produkte mit einem NSI von unter 10 % begründet. Wie in der Literatur dargestellt, hängen die Emulgiereigenschaften insbesondere von der Löslichkeit der Proteine ab [118]. Hohe Proteinlöslichkeiten begünstigen die Bildung von Emulsionen [4].

### - Emulgieraktivität

Die Ergebnisse zur Bestimmungen der Emulgieraktivität (EA) sind in der **Tab. 46** dargestellt. Es ist zu sehen, dass die untersuchten Produkte bei einem pH-Wert von 7 eine ähnliche EA wie die Referenzprodukte aufwiesen. Es zeigte sich des Weiteren, dass die EA der Isolate bei diesem pH-Wert um ca. 10 % über denen der Konzentrate lag. Auch im Fall der untersuchten Referenzprodukte konnte eine höhere EA bei dem Isolat als bei dem Konzentrat festgestellt werden. Dies könnte wie bei der EC in der höheren Proteinlöslichkeit von Isolaten und damit verstärkt hervortretenden Emulgiereigenschaften begründet liegen.

**Tab. 46:** Emulgieraktivität (EA) der hergestellten Proteinprodukte im Vergleich zu kommerziellen Sojaproteinprodukten

Produkt	EA [%]	
	pH 5	pH 7
SPC <sup>1)</sup>	47,9	49,4
SPI <sup>1)</sup>	51,5	66,1
SPC-IPA	10,0	56,1
SPC-IPA, gg	6,0	55,7
SPI-IPA, MT	50,8	64,1
SPI-MT	46,4	68,1

1) Produkt von der Fa. Gewürzmüller bezogen

Im Gegensatz zu der bei pH 7 erhaltenen ähnlichen EA der Produkte waren bei pH 5 deutliche Unterschiede in der EA zu erkennen. Während die Isolate SPI-IPA,MT und SPI,MT bei diesem pH-Wert eine nur wenig verminderte EA im Vergleich zu dem pH-Wert von 7 hatten, wirkten die hergestellten Konzentrate mit einer EA von 6 bzw. 10 % nur geringfügig emulgierend. Der Vergleich der Konzentrate mit dem kommerziellen Produkt SPC ergab bei pH 5 zwar einen deutlichen Unterschied in der EA, dieser ist jedoch nur darauf zurückzuführen, dass es sich bei dem SPC um ein funktionelles Konzentrat handelte, dessen höhere Proteinlöslichkeit zu einer verstärkten EA führte.

#### - Emulsionsstabilität

In der **Tab. 47** sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Emulsionsstabilität (ES) zusammengefasst. Wie auch im Fall der EA wurde bei einem pH-Wert von 7 eine ähnliche bzw. höhere ES der hergestellten Produkte wie bei den Referenzprodukten erhalten. Diese lag zwischen 59,2 und 67,0 %. Hinsichtlich der Hitzestabilität der Emulsionen fiel auf, dass sich eine Erhitzung der Emulsion im Fall der verwendeten Konzentrate positiv auf das Emulgiervermögen bei pH 7 auswirkte. Bei pH 5 wurden dagegen bei diesen Produkten ähnlich geringe Werte für die ES wie bei der EA erhalten.

Die Methode zur Bestimmung der EA und der ES mit Hilfe der Zentrifugalkraft ist eine Möglichkeit, um relativ schnell in einer Art Screeningtest zu prüfen, ob ein Produkt überhaupt emulgierend wirkt [100]. Die zentrifugale Beanspruchung der Emulsionen bewirkt aber eine Reihe von unerwünschten Veränderungen, die bis zu Destabilisierungen der Emulsion führen, sodass die Aussagekraft der Methode hinsichtlich der tatsächlichen Emulgiereigenschaften relativ gering ist [100].

**Tab. 47:** *Emulsionsstabilität (ES) der hergestellten Proteinprodukte im Vergleich zu kommerziellen Sojaproteinprodukten*

Produkt	ES [%]	
	pH 5	pH 7
SPC <sup>1)</sup>	57,9	47,4
SPI <sup>1)</sup>	8,6	57,3
SPC-IPA	3,5	65,5
SPC-IPA, gg	8,2	67,0
SPI-IPA, MT	70,1	60,1
SPI-MT	58,7	59,2

1) Produkt von der Fa. Gewürzmüller bezogen

Die Untersuchungen zeigten, dass die Emulgiereigenschaften der Produkte stark von den angewendeten Methoden zu deren Bestimmung beeinflusst werden. Während die hergestellten Produkte gegenüber den Referenzprodukten eine geringere Emulgierkapazität besaßen oder keine Emulsion bilden konnten, waren die Emulgieraktivität und die Emulsionsstabilität mit denen der Referenzprodukte vergleichbar.

#### 4.11.1.4 Verschäumungseigenschaften

Die Bildung eines möglichst stabilen Proteinschaums ist u.a. in Produkten wie geschäumten Backwaren, Schaumzuckerwaren, Eiskrem und Toppings erwünscht [1,4].

Zur Beurteilung der Verschäumungseigenschaften von ausgewählten Proteinprodukten wurde deren Schaumbildungskapazität, -stabilität sowie die Drainage bestimmt. Wie auch bei der Proteinlöslichkeit und den Emulgiereigenschaften wurden die Schaumbildungseigenschaften in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. In der **Tab. 48** sind die bei den pH-Werten 5 und 7 erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst. Zusätzlich zu den bisher verwendeten Referenzprodukten wurde Eiklar als weiteres Vergleichsprodukt untersucht, da es besonders gute Schaumbildungseigenschaften besitzt.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die hergestellten Proteinprodukte eine ähnliche bzw. höhere Schaumbildungskapazität (SK) besaßen als die untersuchten Referenzprodukte aus Sojabohnen. Dabei wiesen die Produkte SPC-MT, SPI-IPA,MT und SPI-MT aufgrund des höheren Proteingehalts und der größeren Löslichkeit bei pH 7 eine höhere SK auf, als das SPC-IPA mit dem niedrigeren Proteingehalt und der geringeren Löslichkeit. Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die hohe SK des Isolats SPI-IPA,MT, welche bei pH 7 deutlich höher war als die der untersuchten Produkte aus Sojabohnen. Der Schaum war optisch aufgrund der sehr feinen Verteilung der Luftbläschen mit dem aus Eiklar vergleichbar. SPI-IPA,MT hatte unter den untersuchten Produkten mit über 93 % den größten Proteingehalt und damit auch den geringsten Gehalt an Nebenbestandteilen, die ebenfalls

einen Einfluss auf die funktionellen Eigenschaften von Proteinprodukten ausüben. Tendenziell war bei pH 7 mit Ausnahme des SPC-IPA die SK höher als bei pH 5.

**Tab. 48:** Schaumbildungseigenschaften der hergestellten Proteinprodukte im Vergleich zu kommerziellen Sojaproteinprodukten

Produkt	SK [%]		ST [%]		Drainage [ml]	
	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7
SPC	150 ± 0	133 ± 0	94 ± 0	94 ± 0	14,5 ± 0,5	15,0 ± 1,0
SPI	225 ± 0	116 ± 8	97 ± 3	87 ± 2	19,5 ± 0,5	18,5 ± 0,5
Eiklar <sup>1)</sup>	1308 ± 41	598 ± 19	n.a.	n.a.	17,0 ± 0,5	14,5 ± 1,0
SPC-IPA	120 ± 4	125 ± 4	93 ± 0	93 ± 0	8,5 ± 0,5	8,5 ± 0,5
SPC-MT	163 ± 4	298 ± 0	95 ± 0	89 ± 0	11,0 ± 0,0	14,0 ± 0,0
SPI-IPA, MT	330 ± 0	407 ± 28	n.a.	n.a.	4,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0
SPI-MT	200 ± 16	296 ± 13	96 ± 0	97 ± 0	8,5 ± 0,0	12,0 ± 0,0

1) Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Messergebnisse wurde der TS-Gehalt mit destilliertem Wasser auf ca. 5 % eingestellt.

n.a. nicht auswertbar

Die Schaumstabilität (ST) der hergestellten Proteinprodukte entsprach mit Messwerten zwischen 89 und 97 % derjenigen der Referenzprodukte. Die Messung der Drainage ergab, dass bei den hergestellten Produkten die drainierte Flüssigkeit kleiner war als bei den Referenzprodukten. Die ST des SPI-IPA,MT konnte ebenso wie die des Eiklars nicht bestimmt werden. Anhand der geringen Drainagewerte des SPI-IPA,MT mit 4-5 ml kann jedoch angenommen werden, dass das Produkt eine hohe Schaumstabilität besitzt. Im Vergleich dazu hatte das Eiklar sehr viel höhere Drainagewerte von 11 bzw. 14 ml.

#### 4.11.2 Funktionelle Eigenschaften der im Pilotmaßstab hergestellten Produkte

Die Bestimmung der funktionellen Eigenschaften der im Pilotmaßstab hergestellten Proteinprodukte erfolgte wie bei den im Labormaßstab hergestellten Produkten durch die Fa. Cerestar, Belgien, um eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu konventionellen Proteinprodukten sicherzustellen.

Es wurden die im abschließenden Pilotversuch hergestellten Produkte auf ihre funktionellen Eigenschaften untersucht. Der im Pilotmaßstab hergestellte, sprühgetrocknete Entölungsrückstand ist als RS-Pilot abgekürzt. Die Produkte SPC-Pilot und SPI-Pilot waren ebenfalls im Pilotmaßstab hergestellte und sprühgetrocknete Konzentrat- und Isolatprodukte (vgl. Kap. 4.9.4). Die nachfolgende **Tab. 49** zeigt zusammenfassend den Protein- und Ölgehalt der hergestellten Produkte.

**Tab. 49:** *Inhaltsstoffgehalt der hergestellten Sojaproteinprodukte*

Produkt	Inhaltsstoffgehalt [%TS]	
	Protein	Öl <sup>1)</sup>
RS-Pilot	52,8	1,5
SPC-Pilot	62,3	0,6
SPI-Pilot	86,1	0,4

1) Bestimmung des Ölgehalts nach Sprühtrocknung der Produkte

#### 4.11.2.1 Proteinlöslichkeit

In der **Tab. 50** ist zu sehen, dass die Proteinlöslichkeit des Entölungsrückstands (RS-Pilot) bei ca. 20 % lag. Damit zeigt sich, dass das angewendete Verfahren zur Herstellung eines Entölungsrückstands zu einer Herabsetzung der Proteinlöslichkeit führte. Aufgrund der bei den Pilotversuchen notwendigen langen Lagerdauer des Entölungsrückstands bis zu dessen Weiterverarbeitung zu Proteinprodukten bzw. deren Trocknung, ist eine Aussage über den tatsächlichen Einfluss des wässrigen IPA auf die Proteinlöslichkeit schwierig. Es ist aber davon auszugehen, dass der NSI mit der Lagerzeit im wässrigen IPA zusätzlich abnahm.

**Tab. 50:** *Proteinlöslichkeit (NSI) der hergestellten Sojaproteinprodukte*

Produkt	NSI [%]
RS-Pilot	18,7
SPC-Pilot	9,1
SPI-Pilot	21,1

Das hergestellte Produkt SPC-Pilot weist aus den genannten Gründen eine Proteinlöslichkeit von nur ca. 10 % auf. Dieser Wert entspricht aber dem für solche Produkte üblichen Wert. Dagegen war die Proteinlöslichkeit des SPI-Pilot mit einem NSI-Wert von ca. 21 % deutlich zu niedrig, da im Vergleich dazu, kommerzielle Isolate Proteinlöslichkeiten von ca. 90 % aufweisen. Solche hohen NSI-Werte waren im Labormaßstab bei der Herstellung von SPI mit einer mechanisch-thermischen Modifizierung erreicht worden. Damit zeigt sich hier, dass für die SPI-Herstellung aus wässrig-isopropanolisch entölten Rückständen eine Modifizierung zur Erhöhung der Löslichkeit durchgeführt werden muss, um Isolate mit zu konventionellen Produkten vergleichbaren Eigenschaften herstellen zu können.

#### 4.11.2.1 Wasser- und Fettbindekapazität

Die Wasserbindekapazität (WBC) der untersuchten Proteinprodukte betrug zwischen 2,7 und 4,0 g/g (**Tab. 51**). Dabei hatte der Entölungsrückstand (RS-Pilot) mit 2,7 g/g die kleinste WBC. Die WBC der hergestellten Proteinprodukte war mit der kommerzieller Proteinprodukte vergleichbar (Angaben Cerestar).

**Tab. 51:** *Wasser- (WBC) und Fettbindekapazität (FBC) der hergestellten Sojaproteinprodukte*

Produkt	WBC [g/g]	FBC [g/g]
RS-Pilot	2,7	1,9
SPC-Pilot	4,0	2,0
SPI-Pilot	3,8	1,2

Die Fettbindekapazität (FBC) der untersuchten Produkte betrug ca. 2 g/g (**Tab. 51**). Kommerzielle Proteinprodukte haben FBC-Werte zwischen 0,8 und 1,5 g/g, sodass die hergestellten Produkte im Vergleich dazu FBC-Werte im gleichen bzw. etwas höheren Bereich aufwiesen.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, dass die untersuchten Produkte in ihren WBC- und FBC-Eigenschaften konventionellen Produkten entsprachen. Die Proteinlöslichkeit der Produkte war jedoch gegenüber konventionellen Produkten herabgesetzt. Dies lag zum einen daran, dass, wie bei den Laborversuchen bereits gezeigt werden konnte, das Verfahren zur Gewinnung eines Entölungsrückstands mit wässrigem IPA zu einer Verminderung der Proteinlöslichkeit führt. Zum anderen kam es, bedingt durch die längere Lagerdauer der Produkte während der Pilotversuche von deren Herstellung bis zu deren Trocknung, zu einer zusätzlichen Herabsetzung der Proteinlöslichkeit.

#### 4.12 Bestimmung der antinutritiven Substanzen der im Labormaßstab hergestellten Produkte

Für den Einsatz von Sojaproteinprodukten in der Humanernährung ist der Gehalt der antinutritiven Substanzen von Bedeutung [1,4]. Aus diesem Grund wurden die nach dem entwickelten Verfahren hergestellten Produkte hinsichtlich ihres Gehalts an Phytinsäure und ihrer Trypsininhibitoraktivität untersucht und mit den beiden kommerziellen Produkten verglichen, die auch für die Bestimmung der funktionellen Eigenschaften eingesetzt worden waren.

Die Messwerte für die hergestellten Proteinprodukte wiesen einen im Vergleich zu den kommerziellen Produkten ähnlichen Gehalt an Phytinsäure auf (**Tab. 52**). Dieser lag in Abhängigkeit vom Produkt zwischen 1,9 und 2,8 %.

**Tab. 52:** *Phytinsäuregehalt und Trypsininhibitoraktivität der hergestellten Sojaproteinprodukte im Vergleich zu kommerziellen Sojaproteinprodukten*

Produkt	Phytinsäure [%]	Trypsininhibitoraktivität [TIU/mg]
SPC	2,5	9,3
SPI	1,7	12,3
SPC-IPA	2,8	43,5
SPC-IPA <sub>gg</sub>	2,5	36,7
SPC-MT	1,9	12,3
SPI-IPA <sub>MT</sub>	1,9	10,2
SPI-MT	2,4	16,3
SM	2,8	62,1

Im Gegensatz dazu ergaben sich bei der Bestimmung der Trypsininhibitoraktivität bei einigen Produkten jedoch deutliche Unterschiede zu den kommerziellen Produkten. So wiesen die Produkte für deren Herstellung keine thermischen Verfahrensschritte angewendet worden waren, eine Trypsininhibitoraktivität im Bereich von 40 TIU/mg auf. Die Trypsininhibitoraktivität war damit fast viermal höher als die der kommerziellen Produkte. Eine Inaktivierung ist z.B. durch eine Hochtemperatur-Kurzzeiterhitzung möglich, welche bereits bei der Herstellung von Sojamilch zu deren Inaktivierung untersucht worden ist [1]. Eine weitere Möglichkeit zur thermischen Inaktivierung besteht auch in thermischen Verfahrensschritten, die direkt bei der Herstellung von Lebensmitteln, denen die Proteinprodukte zugesetzt werden, wie z.B. bei der Backwarenherstellung [4].

Der Vergleich der Trypsininhibitoraktivität des entölten Sojamehls (SM) und der Produkte SPC-IPA und SPC-IPAgg zeigt, dass die Anwendung von wässrigem Isopropanol mit IPA-Konzentrationen zwischen 40 und 70 % zur Herstellung der Sojaproteinkonzentrate aus dem entölten Sojamehl zu einer Verminderung der Trypsininhibitoraktivität von ca. 20 TIU/mg führte. Der Einfluss der Alkoholkonzentration auf die Verminderung der Trypsininhibitoraktivität bei der Herstellung von SPC ist bereits von anderen Autoren festgestellt worden [119].

Im Fall der mittels mechanisch-thermischer Modifizierung hergestellten Produkte war die Trypsininhibitoraktivität jedoch in einen Bereich abgesunken, der dem der konventionellen Produkte entsprach. Die Trypsininhibitoraktivität lag zwischen 10,2 und 16,3 TIU/mg. Dieses Ergebnis ist für die Auslegung eines Verfahrens im industriellen Maßstab zur Sojaproteinherstellung nach dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren von Interesse.



### 4.13 Bestimmung der sensorischen Eigenschaften der im Labormaßstab hergestellten Produkte

In der **Tab. 53** sind die Ergebnisse der sensorischen Prüfung der hergestellten Produkte im Vergleich zu den kommerziellen Produkten zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass die nach dem entwickelten Verfahren hergestellten Produkte auch in ihren geschmacklichen und geruchlichen Eigenschaften mit denen der kommerziellen Produkte übereinstimmen. Der leicht salzige Geschmack der Produkte SPC-MT und SPC-IPA, MT könnte durch einen zusätzlichen Verfahrensschritt des Waschens mit Wasser des nach der mechanisch-thermischen Modifizierung anfallenden Präzipitats entfernt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Anwendung von wässrigen Alkoholen bei der Herstellung von Sojaproteinprodukten, den Vorteil hat, den in Sojabohnen häufig vorkommenden bitteren und bohnenigen Geschmack zu neutralisieren [26].

**Tab. 53:** *Geschmack und Geruch der hergestellten Sojaproteinprodukte im Vergleich zu kommerziellen Sojaproteinprodukten*

Produkt	Geschmack	Geruch
SPC	angenehm, leicht nach Soja	fast neutral
SPI	angenehm, aromaarm	neutral
SPC-IPA	mehlig angenehm, leicht nach Soja	kräftig, etwas nach Soja
SPC-MT	aromaarm, leicht salzig	neutral
SPI-IPA,MT	aromatisch, leicht salzig	neutral
SPI-MT	aromaarm	fast neutral

Ein weiteres wichtiges Ergebnis ergab sich bei der Bestimmung des IPA-Gehalts in den mittels Sprühtrocknung getrockneten Proteinprodukten. Es zeigte sich, dass IPA zwar qualitativ nachweisbar war, quantitativ war es jedoch nicht bestimmbar, da der Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze von 0,02 % lag. Die analytische Untersuchung des IPA-Gehalts erfolgte durch das Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie, Universität Hamburg. Damit konnte gezeigt werden, dass der eingesetzte wässrige Alkohol vollständig aus den Produkten entfernt werden konnten und somit auch im Hinblick auf die sensorische Akzeptanz und gesundheitliche Unbedenklichkeit der Produkte eine wesentliche Voraussetzung erfüllt werden konnte.

#### 4.14 Bestimmung der Ölqualität und des Phospholipidgehalts der im Labormaßstab hergestellten Produkte

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Ölqualität erfolgten in Zusammenarbeit mit den Forschungslaboratorien der Fa. Cerestar, Belgien. Das untersuchte Öl wurde nach dem im Labormaßstab beschriebenen Verfahren hergestellt. Es stellte sich heraus, dass der Phosphorgehalt mit  $< 2 \text{ ppm}$  und der Gehalt an freien Fettsäuren mit  $< 0,2 \%$  sehr klein war. Es wurde außerdem eine sehr geringe Oxidation festgestellt. Demzufolge war das so gewonnene Öl von hoher Qualität.

Sojalecithine (Phospholipide) haben eine sehr breite Anwendung in Lebensmitteln (Margarine, Backwaren, Schokolade, Eiscreme: etwa 50 % von der Gesamtmenge an Lecithin), in Futtermitteln (ca. 30 % davon) sowie in technischen Produkten und Kosmetika (ca. 20 % davon) gefunden [72].

Wie bereits am niedrigen Phosphorgehalt im Öl zu sehen war, gelangten bei der Entölung mit wässrigem Isopropanol die Phospholipide im Gegensatz zum konventionellen Verfahren nicht in die Ölphase. Die Phospholipide verteilten sich zu ca. 60 % auf den Extrakt und zu ca. 40 % auf den Entölungsrückstand (**Tab. 54**).

**Tab. 54:** *Phospholipidgehalt der nach dem entwickelten Verfahren erhaltenen Fraktionen sowie im Sojamehl*

Produkt	Phospholipidgehalt (P·27) [%TS]	Masseverteilung Phospholipide [%]
Ölphase I	0,03	0,4
Extrakt I	5,8	58,7
Entölungsrückstand I	0,9	40,9
Sojamehl vollfett	1,3	100,0

Im konventionellen Verfahren der Ölextraktion mit Hexan geht das Lecithin bei der Extraktion zu großen Teilen in die Ölphase über und wird aus dieser während der Ölraffination durch die Zugabe von Wasser gewonnen [1,4,72]. Lecithine werden in Gegenwart von Wasser hydrolysiert, wodurch sie ihre Öllöslichkeit verlieren [72]. Dadurch können sie bei der Raffination des Öls von diesem abgetrennt werden [72].

Der Unterschied des entwickelten Verfahrens zum konventionellen Verfahren besteht also darin, dass die Lecithine aufgrund des im Verfahren eingesetzten wässrigen Alkohols nicht in die Ölphase übergehen. Die Lecithine könnten hingegen aus dem Extrakt gewonnen werden. Dadurch wäre es mit dem entwickelten Verfahren möglich, neben der Herstellung von Proteinprodukten und der Gewinnung von Öl auch Lecithin gewinnen zu können.

#### 4.15 Bestimmung des Isoflavongehalts im Extrakt

Isoflavone gehören zu den sog. sekundären Pflanzenstoffen. Es wird vermutet, dass die Aufnahme von Isoflavonen mit der Nahrung Krebserkrankungen vorbeugt und das Risiko von Herz-Kreislauf-Erkrankungen vermindern kann [120].

Der Gehalt an Isoflavonen in Sojabohnen beträgt ca. 130 mg/100g Gesamtmasse. Der Isoflavongehalt von vollfetttem Mehl wird mit ca. 180 mg/100g angegeben [121]. Der Isoflavongehalt in den aus vollfetten Sojamehlen hergestellten Proteinprodukten variiert stark in Abhängigkeit von der Art der Herstellung der Proteinprodukte. So weisen SPI und durch wässrige Extraktion hergestellte SPC Isoflavongehalte von ca. 100 mg/100g auf [121]. Demgegenüber weisen SPC, welche durch wässrig-alkoholische Extraktion hergestellt werden, Isoflavongehalte von nur 10 mg/100g [121]. Dies liegt darin begründet, dass Isoflavone eine große Löslichkeit in wässrigem Alkohol besitzen und diese bei der Herstellung der SPC mit den löslichen Kohlenhydraten extrahiert werden [4].

Da in dem entwickelten Verfahren wässriger Alkohol zur Entölung eingesetzt wird, war davon auszugehen, dass die im eingesetzten Sojamehl vorhandenen Isoflavone bei der Entölung im wässrigen IPA gelöst und deshalb in den Extrakt übergehen. Aus diesem Grund wurde der Isoflavongehalt im Sojamehl und im Extrakt bestimmt.

Sojabohnen enthalten zwei primäre Isoflavone, das Genistein und das Daidzein [120]. Die Bestimmung der Isoflavogehalts in Sojaprodukten erfolgt zumeist über eine Bestimmung des Genisteingehalts, da dieses Isoflavon den größten Anteil an den Isoflavonen hat.

In der **Tab. 55** ist zu sehen, dass der Isoflavongehalt im vollfetten Sojamehl 260 mg/100 g betrug. Dahingegen betrug der Isoflavongehalt im Extrakt 420 mg/100g.

**Tab. 55:** *Genisteingehalt im vollfetten Sojamehl und im nach der Entölung erhaltenen Extrakt*

Produkt	Genisteingehalt [mg/100g]
Sojamehl vollfett	260
Extrakt	420

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass neben der Extraktion der Hauptinhaltsstoffe Protein und Öl, die Gewinnung weiterer wertgebender Inhaltsstoffe in den Verfahrensablauf miteinbezogen werden kann.



## 5 Zusammenfassung

Der Ansatzpunkt für die Lösung der Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit beruhte auf der Möglichkeit, bei der Entölung von Sojamehl mit einem polaren Lösungsmittel eine Emulsionsbildung durch Unterdrückung der Emulgierwirkung der grenzflächenaktiven Substanzen zu vermeiden. Dazu wurde eine geeignete Einstellung des Mischungsverhältnisses zwischen Alkohol und Wasser gefunden. Bezogen auf die Herstellung von Proteinprodukten ging es dabei darum, den Ölgehalt im Entölungsrückstand so weit herabzusetzen, dass sowohl die funktionellen Eigenschaften als auch die Lagerfähigkeit der daraus hergestellten Proteinprodukte konventionell hergestellten entsprechen sollten.

In den dafür durchgeführten Versuchen zeigte sich, dass der Entölungsgrad und die zugehörige Bilanzierung des Öls auf die anfallenden Fraktionen durch Extraktion des im Trockenschrank getrockneten Probenmaterials mit Petrolether gemäß AOCS-Standard Bc 3-49 nicht verlässlich bestimmt werden konnte. Nur ca. 90 % des mit dem Sojamehl in den Prozess eingebrachten Öls wurden in den Produktfraktionen wiedergefunden. Die Verwendung alternativer Extraktionsmethoden (Weibull-Stoldt und Folch) erbrachte ein praktisch vergleichbares Ergebnis.

Da jedoch die genaue Bestimmung der Ölverteilung auf die Fraktionen eine wesentliche Voraussetzung für die Feststellung der die Entölung beeinflussenden Parameter darstellte, war es zunächst erforderlich, die Analysentechnik im Hinblick auf die Bilanzierung der Ölverteilung weiterzuentwickeln. Im Rahmen der dazu durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, dass der für die Bilanzierung des Öls bisher analytisch nicht erfassbare Ölanteil durch das angewendete Trocknungsverfahren im Entölungsrückstand eingeschlossen wurde. Mit dieser Kenntnis gelang es, das Bilanzierungsproblem zu lösen. Das geschah durch eine Modifizierung des Trocknungsverfahrens für den feuchten Entölungsrückstand. Dazu wird dieser mit einer seiner Masse entsprechenden Menge an Wasser suspendiert und anschließend gefriergetrocknet. Dadurch wird es im Gegensatz zum Trocknen des Entölungsrückstands im Trockenschrank oder Vakuumtrockenschrank vermieden, dass es während des Abtrocknens zu einer Denaturierung des Proteins unter Öleinschluss kommt.

Nachdem die Ölverteilung mit der erforderlichen Genauigkeit bilanziert werden konnte, war es möglich, den Einfluss der Versuchsparameter auf die Entölung untersuchen zu können. Dazu wurden die Parameter Art und Konzentration des Alkohols, Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis (SL-Verhältnis), Rührzeit, Temperatur, pH-Wert und Zerkleinerungsgrad des Sojamehls herangezogen.

Es stellte sich heraus, dass ein wesentlicher Einfluss auf die Entölung von der Konzentration des wässrigen Alkohols ausging. Als optimale Alkoholkonzentration wurde im Falle der Verwendung von Isopropanol (IPA) eine Konzentration von 33 % ermittelt. Diese Einstellung des Mischungsverhältnisses zwischen Alkohol und Wasser war am besten zur Unterdrückung der Emulgierwirkung der grenzflächenaktiven Substanzen geeignet. Bei dieser Konzentration war der Ölgehalt im Entölungsrückstand am kleinsten und es verblieben ca. 96 % des im Sojamehl enthaltenen Proteins im Entölungsrückstand. Darüber hinaus wirkte sich auf die Entölung das Verhältnis aus Sojamehl und wässrigem IPA aus. Es zeigte sich in allen Fällen,

dass beim größtmöglichen und technisch realisierbaren SL-Verhältnis der Restölgehalt am kleinsten war.

Aus den Ergebnissen rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen sowie Untersuchungen, welche die Löslichkeit des Proteins betreffen, wurde abgeleitet, dass im Hinblick auf das Erreichen eines möglichst weitreichenden Entölungsgrads solche Verfahrensbedingungen von Vorteil sind, unter welchen eine hohe Löslichkeit des Proteins gegeben ist. So wirkte sich eine Erhöhung der Proteinlöslichkeit durch Anheben des pH-Werts positiv auf den Entölungsgrad aus, während eine Anhebung der Temperatur, welche zu einer Verminderung der Proteinlöslichkeit führte, einen negativen Effekt hatte.

Diese Ergebnisse wurden auch im Rahmen weiterer Untersuchungen bestätigt, in denen unterschiedliche Alkohole (Alkanone) hinsichtlich ihrer Eignung zur Entölung von Sojamehl untersucht wurden. Auch hier wurde eine positive Korrelation zwischen dem unter den Verfahrensbedingungen in Lösung gehenden Protein und dem Entölungsgrad festgestellt. Des Weiteren wurde gezeigt, dass IPA zu höheren Entölungsgraden führte als n-Propanol und der mit den Alkoholen erzielbare Entölungsgrad in der Reihe von Methanol bis Butanol zunahm. Die Verwendbarkeit von Butanol ist jedoch aus praktischen Erwägungen aufgrund der im Vergleich zu Isopropanol deutlich höheren Verdampfungstemperatur eingeschränkt. Trotz der aufgezeigten Vorteile, die hinsichtlich der Entölung des Sojamehls für die Butanole gegenüber IPA vorhanden waren, war aufgrund dieses entscheidenden Nachteils deshalb weiter zu prüfen, inwieweit der Entölungsgrad unter Verwendung von IPA weiter gesteigert werden konnte.

Da aus der Untersuchung von Sojamehlen unterschiedlichen Körnungsspektrums, die aus einem Rohstoff stammten, hervorging, dass das feinkörnigere Sojamehl sich weitreichender entölen ließ als das grobkörnige, lag die Vermutung nahe, dass die Entölung von dem vorkommenden Aufschlussgrad der Zellstruktur der Kotyledonen beeinflusst wird. Es wurde daher versucht, den Aufschluss des Zellmaterials mittels eines Hochdruckhomogenisators weiter zu erhöhen.

Diese Vorgehensweise erwies sich für die Entölung als sehr vorteilhaft. Es konnte damit gezeigt werden, dass die Nasszerkleinerung nach der Trockenmahlung der Sojabohnen die Zellstruktur der Kotyledonen wesentlich wirkungsvoller für eine effektive Entölung aufschloss, als das durch Trockenvermahlung möglich war. Aus den Ergebnissen der Trockenvermahlung im Zusammenhang mit der Nassvermahlung ging außerdem hervor, dass der Restölgehalt dann am kleinsten war, wenn bereits bei der Trockenvermahlung ein hoher Feinheitsgrad erreicht wurde.

Die labortechnische Optimierung der Entölung führte schließlich zu einem Restölgehalt von ca. 2 %. Dieser wurde erhalten, wenn die Maische bei ca. 200 bar in zwei HD-Durchgängen homogenisiert wurde. Unter diesen Bedingungen wurde offensichtlich ein sehr weitreichender Zellaufschluss bei gleichzeitigem Erhalt einer ausreichenden Öltröpfchengröße und damit Separierbarkeit des Öls erreicht. Eine Steigerung des Homogenisierdrucks über diesen Wert hinaus führte hingegen zu einer deutlichen Verminderung des Entölungsgrads. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass mit steigendem Homogenisierdruck eine Denaturierung des Proteins erfolgte. Es ist anzunehmen, dass diese Denaturierung, ähnlich wie die durch die

Anhebung der Temperatur hervorgerufene, die Verdrängung des Öls aus der Zellmatrix behinderte.

Mit dem unter den optimalen Homogenisierparametern erhaltenen niedrigen Restölgehalt war die wesentliche Voraussetzung zur Weiterverarbeitung des Entölungsrückstands zu Proteinprodukten erfüllt. Es wurden daher Versuche zur Herstellung entsprechender Produkte durchgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen konzentrierte sich dabei zunächst auf die Herstellung von Proteinkonzentraten, da diese im Gegensatz zur Herstellung von Sojaproteinisolaten keine hohe Löslichkeit des im Entölungsrückstand enthaltenen Proteins voraussetzt und damit prinzipiell auf einfachere Weise umgesetzt werden kann.

In Anlehnung an das konventionelle Verfahren zur Herstellung von Sojaproteinkonzentraten wurden die bei der Entölung anfallenden Rückstände mit wässrigem Alkohol extrahiert. Ziel war es hierbei, unerwünschte Begleitstoffe, insbesondere lösliche Kohlenhydrate, zu entfernen und damit den Proteingehalt im Entölungsrückstand anzuheben. Abweichend von der herkömmlichen Vorgehensweise wurde anstelle von Ethanol IPA als alkoholische Komponente verwendet. Der Grund für diese Vorgehensweise bestand darin, dass bereits zur Entölung IPA eingesetzt wurde und die Verwendung desselben Alkohols für die nachgeschaltete Extraktion im Sinne einer möglichst einfachen Verfahrensgestaltung von Vorteil ist. Es wurde gezeigt, dass es unter Wahl geeigneter Alkoholkonzentrationen und Extraktionstemperaturen möglich ist, Proteinprodukte mit Proteingehalten von > 65 % herzustellen. Entsprechende Produkte können unter Zugrundelegung der für Proteinprodukte geltenden Verkehrsauffassungen als Sojaproteinkonzentrate bezeichnet werden. Ein weiterer Effekt der wässrig-alkoholischen Extraktion bestand darin, dass der Ölgehalt im Extraktionsrückstand bei ausreichend hoher IPA-Konzentrationen auf Werte unterhalb von 1 % absank und damit entsprechend der Zielsetzung demjenigen herkömmlich hergestellter Sojaproteinkonzentrate entsprach.

Aufgrund der mit der wässrig-alkoholischen Entölung des Sojamehls verbundenen Herabsetzung der Löslichkeit des Proteins war es auf direktem Weg nicht möglich, Sojaproteinisolate aus dem Entölungsrückstand herzustellen. Deshalb wurde versucht, die Löslichkeit des Proteins durch eine mechanisch-thermische Modifizierung des Entölungsrückstands wiederherzustellen. Dies erfolgte in Anlehnung an das Verfahren von HOWARD et al.. Es konnte gezeigt werden, dass durch ein entsprechendes Verfahren bis zu 70 % des im Entölungsrückstand enthaltenen Proteins gelöst werden konnten und dieser Proteinanteil zu 95 % gefällt werden konnte. Das dabei erhaltene Präzipitat hatte bezogen auf seine Trockenmasse einen Proteingehalt von ca. 83 % und eine Proteinlöslichkeit (NSI) von > 90 %. Aufgrund dieser Merkmale nimmt das Produkt eine Zwischenstellung zwischen einem konventionellen Sojaproteinkonzentrat und einem Sojaproteinisolat ein. Der Proteingehalt konnte durch Auswaschen des Präzipitats und erneutem Fällen weiter angehoben werden. Mit dieser Vorgehensweise konnte ein Sojaproteinisolat hergestellt werden, welches mit einem Proteingehalt von > 90 %, einem Ölgehalt von ca. 0,6 % und einem NSI von > 90 % dem konventionell hergestellten Sojaproteinisolaten entsprach.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden verschiedene Sojaproteinprodukte nach dem im Labormaßstab optimierten Verfahrensparametern hergestellt und bezüglich ihrer funktionellen Eigenschaften mit kommerziellen Produkten verglichen.

Die Bestimmung der Proteinlöslichkeit zeigte, dass die hergestellten Proteinprodukte eine ähnliche bzw. eine höhere Löslichkeit als die untersuchten kommerziellen Produkte aufwiesen. Die Proteinlöslichkeit hing dabei stark vom Herstellungsverfahren der Proteinprodukte ab und lag bei einem pH-Wert von 7 zwischen 10 und 90 %. Durch die Untersuchung der Proteinlöslichkeit konnte deutlich gemacht werden, dass es möglich ist, Proteinprodukte mit jeder gewünschten Proteinlöslichkeit herzustellen.

Wie auch die Proteinlöslichkeit entsprach die Wasser- und Fettbindekapazität der Produkte der konventioneller Sojaproteinprodukte. Die Emulgiereigenschaften der Produkte wurden allerdings stark von den angewendeten Methoden zu deren Bestimmung beeinflusst. Während die hergestellten Produkte eine geringere Emulgierkapazität gegenüber den kommerziellen Produkten besaßen oder keine Emulsion bilden konnten, waren die Emulgieraktivität und die Emulsionsstabilität mit denen der Referenzprodukte vergleichbar. Bezüglich der Schaumbildungseigenschaften konnten ebenfalls ähnlich hohe Werte für die Schaumbildungskapazität bzw. Schaumstabilität wie bei den untersuchten Vergleichsprodukten ermittelt werden.

Im Vergleich mit kommerziellen Produkten wiesen die hergestellten Produkte einen ähnlichen Gehalt an Phytinsäure auf. Im Gegensatz dazu war die Trypsininhibitoraktivität der Produkte, bei deren Herstellung keine thermischen Verfahrensschritte angewendet worden waren, höher als die der kommerziellen Produkte. Darüber hinaus entsprachen die hergestellten Proteinprodukte auch aus Sicht ihrer sensorischen Eigenschaften konventionellen Produkten.

Auf der Grundlage der im Labormaßstab erhaltenen Versuchsergebnisse wurde ein erster Pilotversuch durchgeführt. Der Versuch wurde in einem Maßstab angelegt, der es ermöglichte, ein für Sojaproteinprodukte übliches Trocknungsverfahren einzusetzen. Die Versuche wurden in den Entwicklungsabteilungen zweier Maschinenbauunternehmen durchgeführt. Die Maßstabsvergrößerung von den Labor- zu den Pilotversuchen, bei denen hinsichtlich der Hochdruckhomogenisierung der Sojamehlmaische und der Dekantation des Homogenisats Maschinen technischer Baugröße verwendet wurden, betrug 1:10 – 1:20.

Die Hochdruckhomogenisierung führte unter den Bedingungen, die sich bei den Laborversuchen als optimal erwiesen hatten, zur Bildung stabiler Emulsionen und der Ölgehalt im Entölungsrückstand blieb deutlich über dem im Labormaßstab erreichten. Die Emulsionsbildung konnte im Verlauf der Versuche zwar stark zurückgedrängt werden, es blieb aber offenbar ein Teil des Öls als nicht separierbare Phase im Entölungsrückstand gebunden.

Ziel der nachfolgenden Technikumsversuche war es deshalb, die im Labormaßstab erreichten Ergebnisse hinsichtlich der Charakteristik der nasstechnischen Zerkleinerung von Sojabohnen mit einem Hochdruckhomogenisator kleiner Leistung (40 l/h) auf einen Hochdruckhomogenisator großer Leistung (300 l/h) zu übertragen.

Die Entölungsversuche konzentrierten sich dabei zunächst auf die Verwendung eines Hochdruckhomogenisators mit einer Leistung von ca. 60 l/h bei einem maximal einstellbaren Druck von 400 bar. In den durchgeführten Versuchen zeigte sich u.a., dass die für die Entölung optimale IPA-Konzentration wie im Labormaßstab bei 33 % lag und dabei auch keine Emulsionsbildung auftrat. Des Weiteren zeigte sich, dass die erzielten Ergebnisse in Bezug auf den mit der Becherzentrifuge erreichten Restölgehalt weitestgehend denen des



Laborverfahrens entsprachen, sich jedoch mit dem erstmals systematisch eingesetzten Labor-Dekanter ein deutlich niedrigerer Restölgehalt ergab.

In den folgenden Versuchen wurde ein industrieller Hochdruckhomogenisator (NS3006H, Niro Soavi) verwendet. Dieser war mit dem während des ersten Pilotversuchs eingesetzten bezüglich seiner Leistung identisch. Aufgrund der bisher erhaltenen Ergebnisse wurde auf eine Überprüfung der optimalen IPA-Konzentration zur Entölung verzichtet. Es zeigte sich, dass in allen folgenden Versuchen und damit entgegen der Erwartung keine Emulsionsbildung bei der Entölung auftrat.

Neben dem in diesem Homogenisator üblicherweise eingesetzten Standardventil wurde zusätzlich ein sog. Messerkantenventil für die Entölungsversuche verwendet. Es zeigte sich, dass der Einsatz des Messerkantenventils zumeist zu niedrigeren Ölgehalten im Entölungsrückstand führte als der des Standardventils. Wie auch im Labormaßstab führte die Entölung mit diesem Homogenisator mit zwei HD-Durchgängen zu kleineren Ölgehalten als mit einem HD-Durchgang. Dieses Ergebnis war unabhängig vom verwendeten Homogenisierventil. Die Kombination von zwei HD-Durchgängen mit der entwickelten zweistufigen Separierung des Öls mit Hilfe eines Labor-Dekanters führte schließlich zwar zu einer weitreichenden Verminderung des Restölgehalts, die jedoch immer noch nicht ausreichte, um die Zielsetzung eines Restölgehalts  $< 2\%$  sicher erreichen zu können.

Eine weitere Reduzierung des Restölgehalts wurde schließlich durch die Optimierung des Resuspendierungsverfahrens vor der zweiten Ölseparierung erreicht. Die Optimierung bestand darin, dass der resuspendierte Entölungsrückstand noch einmal bei 200 bar homogenisiert wurde. Dadurch gelang es, den Ölgehalt im Entölungsrückstand auf einen Wert  $< 2\%$  abzusenken. Damit wurde die Voraussetzung für die prozesstechnische Herstellung von Proteinprodukten aus dem Entölungsrückstand geschaffen.

Auf der Grundlage der im Rahmen der Technikumsversuche ermittelten Versuchsergebnisse wurden Pilotversuche zur Entölung des Sojamehls und zur Herstellung von Proteinprodukten durchgeführt, welche die Übertragung des im Technikumsmaßstab entwickelten Verfahrens über Pilotversuche in den industriellen Produktionsmaßstab zum Ziel hatten. Dabei zeigte sich, dass die im ersten Pilotversuch beobachtete Emulsionsbildung nicht durch die Homogenisierwirkung verursacht worden war, sondern durch die Standzeit der Maische im Vorratsbehälter vor deren Homogenisierung. Die Verweilzeit der Maische im Verfahrensablauf ist folglich ein entscheidender Parameter für die Emulsionsbildung.

Mit den folgenden Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass die Verkürzung der Verweilzeit durch ein kontinuierliches Anmaischen von Sojamehl mit wässrigem IPA zu einer vollständigen Vermeidung der Emulsionsbildung führt. Die Pilotversuche zeigten außerdem, dass die genaue Dosierung des Sojamehls und des wässrigen IPA vor der Homogenisierung von Bedeutung ist, da die Höhe der Anmaischkonzentration den Ölgehalt im Entölungsrückstand entscheidend beeinflusste. Je kürzer die Verweilzeit bei konstant hoher Anmaischkonzentration war, desto kleiner war der Restölgehalt.

Es zeigte sich, dass die Verfahrensführung der nach der Homogenisation aufgeschlossenen Maische für die Entölung des Sojamehls entscheidend war. Dabei kam es darauf an, dass bei der Dekantation der Maische ein hoher TS-Gehalt im Entölungsrückstand erreicht wurde, weil sich dadurch die physikalisch optimalen Bedingungen für das Verdrängungsverfahren ergaben. Gemäß dem im Technikumsmaßstab entwickelten Verfahren wurde dies dadurch erreicht, dass das Öl und der Extrakt gemeinsam als Dekanter-Oberlauf abgeführt wurden. Durch diese Verfahrensführung gelang es, den Ölgehalt auf 1,6 % zu reduzieren. Damit kann es als bewiesen angesehen werden, dass es möglich ist, den Ölgehalt im Sojamehl mit dem entwickelten Verfahren im industriellen Maßstab auf < 2 % einzustellen.

Der schließlich unter den optimierten Bedingungen der Pilotversuche gewonnene Entölungsrückstand, der einen Ölgehalt von < 2 % besaß, wurde zur Herstellung von SPC und SPI verwendet. Die Herstellung von SPC gelang bezüglich der Anforderungen an den Proteingehalt nicht vollständig. Sowohl durch eine wässrig-alkoholische Extraktion als auch eine wässrige Extraktion des Entölungsrückstands konnte der Proteingehalt dafür nicht weit genug angehoben werden. Im Fall der SPI-Herstellung gelang es ebenso nur teilweise im SPI den erforderlichen Proteingehalt zu erreichen. Die hergestellten Proteinprodukte entsprachen in ihren WBC- und FBC-Eigenschaften konventionellen Produkten. Die Proteinlöslichkeit der Proteinprodukte war jedoch aufgrund des zeitlichen Ablaufs der Pilotversuche, bei der eine längere Lagerdauer der hergestellten Produkte bis zu deren Trocknung notwendig war, herabgesetzt.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] LIU, K.: Soybeans Chemistry, Technology, and Utilization. Chapman & Hall, New York, USA (1997).
- [2] BELITZ, H.D., GROSCH, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 4., überarb. Aufl.; Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [3] STEINHART, H.: Charakterisierung der Produkte aus der Sojaverarbeitung. In: Meuser, F., Suckow, P. (Hrsg.): Sojaprodukte Herstellung und Verwendung. Vorträge 1. Hamburger Soja-Tagung, Berlin (1986), 25-46.
- [4] SNYDER, H.E.: Soybean Utilization. AVI Book, New York (1987).
- [5] ASBRIDGE, D.D.: Soybeans vs. Other Vegetable Oils as a Source of Edible Oil Products. In: Erickson, D.R. (Ed.): Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization. AOCS Press, Champaign, Illinois, USA (1995), 1-8.
- [6] BEERY, K.E.: Preparation of Soy Protein Concentrate Products and their Application in Food Systems. In: Applewhite, T.H. (Ed.): Proceedings of the World Congress on Vegetable Protein Utilization in Human Foods and Animal Stuffs. AOCS Press, Champaign, Illinois, USA (1989), 62-65.
- [7] LUSAS, E.W., RHEE, K.C.: Soybean Protein Processing and Utilization. In: Erickson, D.R. (Ed.): Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization. AOCS Press, Champaign, Illinois, USA (1995), 117-160.
- [8] JOHNSON, L.A.: Process for Producing Soy Protein Concentrate from Genetically-Modified Soybeans. US Patent 5936069, (1999).
- [9] KINSELLA, J.E.: Functional Properties of Soy Proteins. JAOCS 56 (1979), 242-258.
- [10] MUSCHIOLIK, G.: Proteinprodukte als funktionelle Lebensmittelkomponenten (I). Lebensmitteltechnik 23 (1991), 630-636.
- [11] MUSCHIOLIK, G.: Proteinprodukte als funktionelle Lebensmittelkomponenten (II). Lebensmitteltechnik 23 (1991), 701-707.
- [12] MUSCHIOLIK, G.: Proteine als multifunktionale Zusatzstoffe in diätetischen Lebensmitteln. Ernährungsforschung 36 (1991), 147-152.
- [13] WOLF, W.J.: Soybean Protein. Their Functional, Chemical, and Physical Properties. J. Agr. Food Chem. 18 (1970), 969-976.
- [14] MYERS, D.J.: Industrial Applications for Soy Protein and Potential for Increased Utilization. Cereal Foods World 38 (1993), 355-360.
- [15] MEYER, E.W.: Oilseed Protein Concentrates and Isolates. JAOCS 48 (1971), 484-488.
- [16] FRANZKE, C.: Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 3. Aufl.; Behr's Verlag, Hamburg (1996).
- [17] BOCKISCH, M.: Nahrungsfette und -öle. Ulmer, Stuttgart (1993).
- [18] WOERFEL, J.B.: Extraction. In: Erickson, D.R. (Ed.): Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization. AOCS Press, Champaign, Illinois, USA (1995), 65-92.
- [19] TÄUFEL, A., TERNES, W., TUNGER, L., ZOBEL, M.: Lebensmittellexikon. 3., neu bearb. und aktualisierte Aufl.; Behr's Verlag, Hamburg (1993).

- [20] COATS, H.B., KARNOFSKY, G.: Solvent Extraction II. The Soaking Theory of Extraction. *JAOCS* 2 (1950), 51-53.
- [21] JOHNSON, L.A., LUSAS, E.W.: Comparison of Alternative Solvents for Oil Extraction. *JAOCS* 60 (1983), 183-193.
- [22] LUSAS, E.W., KOSEOGLU, S.S., RHEE, K.C., WATKINS, L.R., HERNANDEZ, E., DOTY, S.C., JOHNSON JR., W.H., RIAZ, M.N.: Progress in IPA Extraction. *Oil Mill Gaz.* 101 (1995), 24-34.
- [23] HRON, R.J., ABRAHAM, G., KUK, M.S., FISHER, G.S.: Acidic Ethanol Extraction of Cottonseed. *JAOCS* 69 (1992), 951-953.
- [24] MATSUZAKI, N., OSHIMA, T., NISHIOKA, A.: Process for Extracting Oil and Fat. US Patent 4486353, (1984).
- [25] LUSAS, E.W., WATKINS, L.R., KOSEOGLU, S.: Isopropyl Alcohol to be Tested as Solvent. *INFORM* 2 (1991), 970-976.
- [26] BAKER, E.C., SULLIVAN, D.A.: Development of a Pilot-Plant Process for the Extraction of Soy Flakes with Aqueous Isopropyl Alcohol. *JAOCS* 60 (1983), 1271-1276.
- [27] LUSAS, E.W., WATKINS, L.R., KOSEOGLU, S., RHEE, K.C., HERNANDEZ, E., RIAZ, M.N., JOHNSON JR., W.H., DOTY, S.C.: New Isopropanol System Shows Promise. *INFORM* 5 (1994), 1245-1253.
- [28] LUSAS, E.W., WATKINS, L.R., KOSEOGLU, S., RHEE, K.C., HERNANDEZ, E., RIAZ, M.N.; JOHNSON JR., W.H., DOTY, S.C.: Final Report: IPA as an Extraction Solvent. *INFORM* 8 (1997), 290-306.
- [29] GARCIA SERRATO, A.: Extraktion of Oil from Soybeans. *JAOCS* 58 (1981), 157-159.
- [30] KARNOFSKY, G.B.: Process for Preparing a Protein Concentrate and the Product Obtained Thereby. US Patent 4219470, (1980).
- [31] MIETH, G., POHL, J., BRÜCKNER J., KROLL, J.: Untersuchungen zur gleichzeitigen Gewinnung von Proteinen und Fetten aus Ölsamen. 1. Mitt. Verfahrensprinzip. *Nahrung* 19 (1975), 955-960.
- [32] MIETH, G., POHL, J., BRÜCKNER J., KROLL, J.: Untersuchungen zur gleichzeitigen Gewinnung von Proteinen und Fetten aus Ölsamen. 2. Mitt. Alternativvarianten. *Nahrung* 29 (1985), 449-454.
- [33] ROSENTHAL, A., PYLE, D.L., NARANJAN, K., GILMOUR, S., TRINCA, L.: Combined Effect of Operational Variables and Enzyme Activity on Aqueous Enzymatic Extraction of Oil and Protein from Soybean. *Enzyme Microbial Techn.* 28 (2001), 499-509.
- [34] ROSENTHAL, A., PYLE, D.L., NIRANJAN, K.: Simultaneous Aqueous Extraction of Oil and Protein from Soybean: Mechanisms for Process Design. *Food and Bioprod. Proc.* 76 (1998), 224-230.
- [35] LAWHON, J.T., MANAK, L.J., RHEE, K.C., LUSAS, E.W.: Combining Aqueous Extraction and Membrane Isolation Techniques to Recover Protein and Oil from Soybeans. *J. Food Sci.* 46 (1981), 912-913.
- [36] RHEE, K.C., CATER, C.M., MATTIL, K.F.: Simultaneous Recovery of Protein and Oil from Raw Peanuts in an Aqueous System. *J. Food Sci.* 37 (1972), 90-93.

- [37] BECKER, K.W.: Processing of Oilseed to Meal and Protein Flakes. *JAOCS* 48 (1971), 299-304.
- [38] WÄSCHE, A.: Simultane Öl- und Proteingewinnung bei Raps. Dissertation. TU Berlin (2001).
- [39] EMBONG, M.B., JELEN, P.: Technical Feasibility of Aqueous Extraction of Rapeseed Oil – A Laboratory Study. *J. Inst. Can. Sci. Technol. Aliment.* 10 (1977), 239-243.
- [40] CATER, C.M., RHEE, K.C., HAGENMAIER, R.D.; MATTIL, K.F.: Aqueous Extraction - An Alternative Oilseed Milling Process. *JAOCS* 51 (1974), 137-141.
- [41] LAWHON, J.T.; RHEE, K.C.; LUSAS, E.W.: Soy Protein Ingredients Prepared by New Processes Aqueous Processing and Industrial Membrane Isolation. *JAOCS* 58 (1981), 377-384.
- [42] DR. FRISCHE GMBH: Verfahren zur Gewinnung von nicht wasserlöslichen, nativen Produkten aus Stoffgemengen mit Hilfe der Zentrifugalkraft. DP 19529795, (1998).
- [43] ANONYM: Friolex Process from Westfalia - A New Process in Oil Recovery. *Oils Fats Inter.* 14 (1998), 32-33.
- [44] GEA WESTFALIA SEPARATOR AG: Friolex® - Innovatives Verfahren zur Gewinnung hochwertiger pflanzlicher und tierischer Öle und Fette. Firmenschrift GEA Westfalia Separator AG (1997).
- [45] GEA WESTFALIA SEPARATOR AG: Revolutionäres Ölgewinnungsverfahren. Firmenschrift GEA Westfalia Separator AG (1997).
- [46] FANGAUF, K.W.: Bedeutung der Sojabohnen und Sojaprodukte für die Welternährung. In: Meuser, F., Suckow, P. (Hrsg.): Sojaprodukte Herstellung und Verwendung. Vorträge 1. Hamburger Soja-Tagung, Berlin (1986), 9-23.
- [47] WOLF, W.J.; BAKER, F.L.: Scanning Electron Microscopy of Soybeans. *Cereal Sci. Today* 17 (1972), 125-130.
- [48] WOLF, W.J., BAKER, F.L.: Scanning Electron Microscopy of Soybeans, Soy Flours, Protein Concentrates, and Protein Isolates. *Cereal Chem.* 52 (1975), 387-396.
- [49] COWAN, C., DUTTON, H.J.: Scanning Electron Microscopy of Soybean Protein Bodies. *JAOCS* 47 (1970), 107-108.
- [50] BAIR, C.W., SNYDER, H.E.: Electron Microscopy of Soybean Lipid Bodies. *JAOCS* (1980), 279-282.
- [51] KATSARAS, K., TISCHENDORF, G.: Elektronenmikroskopie von Sojabohnen. *Fleisch-wirtsch.* 73 (1993), 675-676.
- [52] HUANG, A.: Structure of Plant Seed Oil Bodies. *Struct. Biol.* 4 (1994), 493-498.
- [53] YATSU, L.Y., JACKS T.J.: Spherosome Membranes. *Plant Physiol.* 49 (1972), 937-943.
- [54] ZIEGELITZ, R.: Proteinreiche Sojaerzeugnisse. In: Heiss, R. (Hrsg): *Lebensmitteltechnologie* 6., völlig überarb. Aufl.; Springer-Verlag, Berlin (2004), 303-310.
- [55] LÁSZTITY, R.: Technofunktionale Eigenschaften von Lebensmittelproteinen. *ZFL* 40 (1989), 174-179.
- [56] GABMANN, B.: Lebensmittelbestandteile mit funktionellen Eigenschaften als Voraussetzung der Entwicklung neuer und gesundheitsfördernder Lebensmittel (1. Teil). *Ernährungsforschung* 23 (1978), 3-6.

- [57] CHEFTEL, J.C.: *Lebensmittelproteine*. 1.Aufl.; Behr's Verlag, Hamburg (1992).
- [58] WAGNER, J.R., ANON, M.C.: Influence of Denaturation, Hydrophobicity and Sulfhydryl Content on Solubility and Water Absorbing Capacity of Soy Protein Isolates. *J. Food Sci.* 55 (1990), 765-770.
- [59] GUEGUEN, J.: Struktur und funktionelle Eigenschaften von Proteinen. *ZFL* 40 (1989), 421-430.
- [60] SCHWENKE, K.D., PRAHL, L., RAUSCHAL, E., GWIAZDA, S., DABROWSKI, K., RUTKOWSKI, A.: Functional Properties of Plant Proteins. Part 2. Selected Physiochemical Properties of Native and Denatured Protein Isolates from Faba Beans, Soybeans, and Sunflower Seed. *Nahrung* 25 (1981), 59-69.
- [61] SCHWENKE, K.D., PRAHL, L., RAAB, B., ROBOWSKI, K.-D., DABROWSKI, K., KOCON, J., RUTKOWSKI, A.: Funktionelle Eigenschaften von Pflanzenproteinen. 3. Mitt. Einfluss denaturierter Verfahrensbedingungen auf die Eigenschaften von Proteinisolaten aus Ackerbohnen. *Nahrung* 27 (1982), 79-93.
- [62] NIELSEN, S.S.: Digestibility of Legume Proteins. *Food Technol.* 45 (1991), 112-118.
- [63] CHERYAN, M.: Phytic Acid Interactions in Food Systems. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 13 (1980), 297-335.
- [64] CARNOVALE, E., LUGARO, E., LOMBARDI-BOCCIA, G.: Phytic Acid in Faba Bean and Pea. Effect on Protein Availability. *Cereal Chem.* 65 (1988), 114-117.
- [65] KRIKONAN, A.D., SINGH, M.: Inhibition of Trypsin Activity by Phytate. *J. Agric. Food Chem.* 30 (1982), 799-800.
- [66] LIENER, I.E.: Implications of Antinutritional Components in Soybean Food. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 34 (1994), 31-67.
- [67] FUHRMEISTER, H.: Herstellung von Proteinprodukten auf der Grundlage eines Verfahrens zur Stärkegewinnung aus Markerbsen. Dissertation TU Berlin (2001).
- [68] LEE, W.J.: Phytic Acid Content and Phytase Activity of Barley Malt. *J. Am. Soc. Brewing Chemists* 48 (1990), 62-65.
- [69] BARGER, W.M.: Handling, Transport, and Preparation of Soybeans. *JAOCS* 58 (1981), 154-156.
- [70] SINGH, P.P., MAIER, D.E., OKOS, M.R., CATTANACH, E., TRUMBLE, K.P.: Effects of Physical Properties and Operating Parameters on Soybean Flaking. *JAOCS* 76 (1999), 981-987.
- [71] SINGER, M.: Theorie und Praxis der Zerkleinerung von Ölsaaten. *Seifen Öle Fette Wachse* 6 (1980), 153-155.
- [72] ZIEGELITZ, R.: Einsatz von Lecithinen aus Soja zur Herstellung von Lebensmitteln. In: Meuser, F., Suckow, P. (Hrsg.): *Soja in Lebensmitteln*. Vorträge 2. Hamburger Soja-Tagung, Berlin (1991), 137-151.
- [73] KINGSBAKER, C.L.: Solvent Extraction Techniques for Soybeans and Other Seeds: Desolventizing and Toasting. *JAOCS* 47 (1970), 458-460.
- [74] MILLIGAN, E.D., SURIANO, J.F.: System for Production of High and Low Protein Dispersibility Index Edible Extracted Soybean Flakes. *JAOCS* 51 (1974), 158-161.
- [75] WITTE, H.: Soybean Meal Processing and Utilization. In: Erickson, D.R. (Ed.): *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. AOCS Press, Champaign, Illinois, USA (1995), 93-116.

- [76] BECKER, K.W.: Current Trends in Meal Desolventizing. *JAOCS* 60 (1983), 168-171.
- [77] OHREN, J.A.: Process and Product Characteristics for Soya Concentrates and Isolates. *JAOCS* 58 (1981), 333-335.
- [78] BAKER, E.C., MUSTAKAS, G.C., WARNER K.A.: Extraction of Defatted Soybean Flour and Flakes with Aqueous Alcohols: Evaluation of Flavour and Selected Properties. *J. Agric. Food Chem.* 27 (1979), 969-973.
- [79] WANG, C., JOHNSON, L.A.: Functional Properties of Hydrothermally Cooked Soy Protein Products. *JAOCS* 78 (2001), 189-195.
- [80] FUKUSHIMA, D.: Denaturation of Soybean Proteins by Organic Solvents. *Cereal Chem.* 46 (1969), 156-163.
- [81] HUA, Y.F., NI, P.D., GU, W.Y., SHEN, B.Y.: Mechanism of Physical Modification of Insoluble Soy Protein Concentrate. *JAOCS* 73 (1996), 1067-1070.
- [82] GOMI, T., HISA, Y., SOEDA, T.: Process for Preparing Improved Soy Protein Materials. US Patent 4113716, (1978).
- [83] HOWARD, P.A., CAMPBELL, M.F., ZOLLINGER, D.T.: Water-Soluble Vegetable Protein Aggregates. US Patent 4234620, (1980).
- [84] HORAN, F.E.: Soy Protein Products and Their Production. *JAOCS* 51 (1974), 67-73.
- [85] VAUCK, W.R.A., MÜLLER, K.A.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. 10., durchges. Aufl.; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1994).
- [86] KARNOFSKY, G.B.: Process for Preparing a Protein Concentrate with Minimal Protein Denaturation. US Patent 3970764, (1976).
- [87] KARNOFSKY, G.B.: Process for Preparing a Flour and the Product Obtained Thereby. US Patent 4144229, (1979).
- [88] KARNOFSKY, G.B.: Multiple Effect Evaporation Process. US Patent 3993535, (1976).
- [89] GOLDOVSKIJ, A.M.: Unsere physikalisch-chemische Theorie der Pflanzöl-Gewinnungsprozesse, ihre experimentelle Beweisführung und ihre Anwendung in der Praxis. *Fettchem. Umschau* 2 (1936), 21-26.
- [90] LAWHON, J.T.: Alternative Processes for Extracting Soybean Oil. Food Protein Research and Development Center. Annual Progress Report College Station, Texas (1984).
- [91] DOMINGUEZ, H., NUNEZ, M.J., LEMA, J.M.: Oil Extrability from Enzymatically Treated Soybean and Sunflower: Range of Operational Variables. *Food Chem.* 46 (1993) 277-284.
- [92] HRUSCHKA, ST., FRISCHE, R.: A New Oil Extraction Process: Friolex®. *OCL* 5 (1998), 356-360.
- [93] AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY: The Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, USA (1989).
- [94] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: EN ISO 3947, Bestimmung des Stickstoffgehalts nach dem Kjeldahl-Verfahren, (1981).
- [95] GROSSFELD, J.: *Z. Unters. Lebensm.* 74 (1937), 284.
- [96] CHRISTIE, W.W.: *Lipid Analysis*, 2<sup>nd</sup> Edition, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt (1982).

- [97] LATTA, M., ESKIN, M.: A Simple and Rapid Colorimetric Method for Phytate Determination. *J. Agric. Food Chem.* 28 (1980), 1313-1315.
- [98] TZEN, J.T.C., PENG, C.C., CHENG, D.J., CHEN, E.C.F., CHIU, J.M.H.: A New Method for Seed Oil Body Purification and Examination of Oil Body Integrity Following Germination. *J. Biochem.* 121 (1997), 762-768.
- [99] AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS: Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. Method 88-04, Water Hydration Capacity, (1995).
- [100] YASUMATSU, K.K., SAWADA, K., MORITAKA, S., MISAKA, M., TODA, J., WADA, T., JSHII, K.: Whipping and Emulsifying Properties Of Soybean Products. *Agric. Biol. Chem.* 36 (1972), 719-727.
- [101] GABMANN, B., KROLL, J., CIFUENTES, S.: Determination of Foaming Properties of Proteins. *Nahrung* 31 (1987), 321-330.
- [102] BÜSCHELBERGER, H.-G.: Untersuchungen zum mechanischen Aufschluss von Mikroorganismen in Hochdruckhomogenisatoren. Dissertation. Universität Karlsruhe (1987).
- [103] JAHNKE, St.: Mechanischer Nasszellaufschluss mit Hochdruckhomogenisatoren. Firmenschrift Niro Soavi Deutschland (2000).
- [104] STANG, M.: Zerkleinern und Stabilisieren von Tropfen beim mechanischen Emulgieren. Dissertation. Universität Karlsruhe (1997).
- [105] KARBSTEIN, H.: Untersuchung zum Herstellen und Stabilisieren von Öl-in-Wasser-Emulsionen, Dissertation. Universität Karlsruhe (1994).
- [106] KARBSTEIN, H., SCHUBERT, H.: Developments in the Continuous Mechanical Production of Oil-in-Water Macro-Emulsions. *Chem. Eng. Proc.* 34 (1995), 205-211.
- [107] KARBSTEIN, H., SCHUBERT, H.: Einflussparameter auf die Auswahl einer Maschine zum Erzeugen feindisperser O/W-Emulsionen. *Chemie-Ingenieur-Technik* 67 (1995), 616-619.
- [108] STANG, M., SCHUCHMANN, H., SCHUBERT, H.: Emulification in High-Pressure Homogenizers. *Eng. Life Sci.* 1 (2001), 151-157.
- [109] KARBSTEIN, H.: Phasenweise fein verteilen – Emulgiermaschinen: Einsatzbereich und Eigenschaften. *Lebensmitteltechnik* 28 (1996), 34-35.
- [110] JAHNKE, St.: Theorie der Hochdruckhomogenisation. Firmenschrift Niro Soavi Deutschland (2000).
- [111] CHAJUSS, D.: Soya Protein Concentrate – Current Status. *Oils Fats Inter.* 6 (1998), 35-36.
- [112] GOMI, T., HISA, Y., SOEDA, T.: Process for Preparing Improved Soy Protein Materials. US Patent 4186218, (1980).
- [113] SEILER, M. (WESTFALIA SEPARATOR AG): Persönliche Mitteilung. 2002.
- [114] MEUSER, F., KUTSCHBACH, A., KIEFFER, R., WIESER, H., SCHIEBERLE, P.: Investigation of the Effect of Hot Air Drying of Wheat Gluten on its Visco-Elasticity and Baking Performance by a Systems Analytical Model. *Cereal Chem.* 79 (2002), 617-623.
- [115] SCHUBERT, H.: Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Emulgiertechnik. In: Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (Hrsg.): 56. Diskussionstagung 1998. Nienburg: Hoffmann Nienburg Druck GmbH, (1998), 75-106.



- [116] MOHR, K.-H.: Hochdruckhomogenisierung – Dispergierung in Turbulenzfeldern hoher Energiedichte. *ZFL* 7 (1987), 563-566.
- [117] BRÜMMER, T. (BÜHLER AG): Persönliche Mitteilung. 2003.
- [118] HALLING, P.J.: Protein-Stabilized Foams and Emulsions. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 15 (1981), 155-203.
- [119] KOZLOWSKA, J., SZYRMER, J., ELKOWICZ, K., BOROWSKA, J.: Trypsin Inhibitors Activity in Soybeans – Its Varietal Differences and Changes During Protein Concentration Process. *Fette Seifen Anstrichmittel* 5 (1981), 197-200.
- [120] MESSINA, M.: Positive Eigenschaften der Soja-Isoflavone. Firmenschrift ASA (2003).
- [121] ANONYM: Sojaprodukte für die Ernährungsindustrie. Firmenschrift ASA (2003).